UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica

Área de Tecnologia de Alimentos

**FUNCIONALIDADE DE GORDURAS NA FORMULAÇÃO DE
CREME DE AMENDOIM**

Sylvio Jorge Hares Júnior

Dissertação para obtenção do grau de

MESTRE

Orientador:

Prof. Dr. Luiz Antonio Gioielli

São Paulo

2013

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

FACULDADE DE CIÊNCIAS FARMACÊUTICAS

Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Bioquímico-Farmacêutica

Área de Tecnologia de Alimentos

**FUNCIONALIDADE DE GORDURAS NA FORMULAÇÃO DE
CREME DE AMENDOIM**

Versão corrigida da Dissertação conforme resolução CoPGr 5890.

O original encontra-se disponível no Serviço de Pós-Graduação da FCF/USP.

Sylvio Jorge Hares Júnior

Dissertação para obtenção do grau de

MESTRE

Orientador:

Prof. Dr. Luiz Antonio Gioielli

São Paulo

2013

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

H276f Hares Júnior, Sylvio Jorge
Funcionalidade de gorduras na formulação de creme de
amendoim / Sylvio Jorge Hares Júnior. -- São Paulo, 2013.
98p.

Dissertação (mestrado) - Faculdade de Ciências Farmacêuticas
da Universidade de São Paulo. Departamento de Tecnologia
Bioquímico-Farmacêutica.
Orientador: Gioielli, Luiz Antonio

1. Alimentos : Processamento : Tecnologia 2. Amendoim :
Tecnologia de alimentos 3. Óleos vegetais : Tecnologia
química I. T. II. Gioielli, Luiz Antonio, orientador.

664 CDD

Sylvio Jorge Hares Júnior

**Funcionalidade de Gorduras na Formulação de Cremes de
Amendoim**

Comissão Julgadora

da

Dissertação para obtenção do grau de Mestre

Prof. Dr. Luiz Antonio Gioielli

Orientador/Presidente

1º. examinador

2º. examinador

São Paulo, _julho_ de 2013.

AGRADECIMENTOS

À Jesus Cristo, por estar sempre ao meu lado (por mais que eu não mereça) e por ter me guiado nesta e em todas as etapas da minha vida.

Aos meus pais, Sylvio Jorge (*in memorian*) e Marilena, pela minha existência, pelo apoio necessário, pela formação do meu caráter e por me incentivarem a perseguir meus sonhos e lutar para a concretização dos mesmos.

À minha irmã Marici e ao meu cunhado Armando, pelo apoio, opiniões e companheirismo.

Ao Comandante Piloto IFR Fábio B. Martins, por tudo de mais importante que me apresentou durante a vida e por ter sempre me acompanhado e por simplesmente existir ao meu lado, em qualquer circunstância, de qualquer jeito, durante todas as turbulências e mal tempo.

Aos meus avôs, João (*in memorian*), Maria Elisa, Miquelina (*in memorian*) e minha tia Rima, pelo amor, carinho e experiências de vida.

Às Professoras Marilena M. Hares e M. Elisa B. Martins, por terem sido minhas primeiras orientadoras e por me ensinarem a me aplicar nos estudos, por buscar o gosto do novo, por apreciar os novos conhecimentos, ter paixão pelo que se faz e ter a perseverança e a disciplina necessária para pesquisar e completar os trabalhos propostos.

Ao meu orientador, Professor Luiz Antonio Gioielli, com quem divido por igual todos os méritos deste trabalho. Seu padrão profissional e sua disciplina, paciência, humildade e sabedoria tornaram muito prazerosa e frutífera nossa convivência e contribuíram imensamente para meu desenvolvimento como profissional, pesquisador, acadêmico e futuro docente. Seu profissionalismo, generosidade, bondade e compreensão sempre serão uma inspiração para mim, aonde quer que eu esteja.

Aos Professores Adalberto Pessoa e Bernardete Franco, que me receberam na primeira hora, me estimularam, me guiaram e me ajudaram a me encaixar dentro de um ambiente profissional tão diverso de onde eu estava trabalhando.

À Professora Susana Saad, Professora Lireny Gonçalves e Professora Juliana Ract, que, com muito carinho, real amizade, desapego, atenção e profissionalismo,

prestigiaram e me alinharam durante a minha re-engenharia, para me tornar um melhor pós-graduando e profissional.

Às Dra. Roberta Claro e M.Sc Fabiana Soares, pela colaboração, amizade, suporte, paciência, conhecimento, experiência e camaradagem em todas as minhas fases de trabalho e vida no Depto.

Às minhas queridas amigas(os) e colegas da Secretaria, Mirian, Elza, Juarez e Tânia, as quais sem eles, sua amizade, incentivo, atenção e ajuda nos momentos difíceis, tornariam minha vida e sobrevivência dentro do programa de pós-graduação, muito mais complicada.

Um especial agradecimento aos meus colegas técnicos Alexandre e Ivani, pela atenção, amizade, ajuda em tudo e pelas horas agradáveis que passamos convivendo durante a parte experimental da pesquisa e no dia-dia.

À Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, pela oportunidade de realização do curso de Mestrado.

E a todos os que não foram citados, mas que estão cientes de sua participação direta ou indireta na realização deste trabalho.

Resumo

HARES JÚNIOR, S.J.; GIOIELLI, L.A. Funcionalidade de gorduras na formulação de creme de amendoim. São Paulo, 2013. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo.

O creme de amendoim é um produto popular no Brasil pelo seu excelente sabor e características nutricionais. No entanto, apesar de seu consumo consagrado e de seguir padrões rigidamente estabelecidos de processos e qualidade, pode ocorrer alteração na consistência e diminuição de características de espalhamento, diminuindo a qualidade sensorial. Como forma de procurar controlar estes problemas, são normalmente usados ingredientes gordurosos como promotores de melhoria de estabilidade e consistência, como óleo de palma, estearina de palma, oleína de palma, óleos hidrogenados, monoacilgliceróis e diacilgliceróis. O projeto teve como objetivo a formulação de cremes de amendoim com óleo de amendoim, óleo de palma e estearina de palma em várias proporções, visando a obtenção de produtos mais estáveis e consistentes, que sejam equivalentes aos produtos comerciais de largo consumo por consumidores no mercado nacional. Foram realizadas as seguintes análises nas gorduras e suas misturas: composição em ácidos graxos e triacilgliceróis, índices de iodo e de peróxido, acidez, consistência, conteúdo de gordura sólida e análise térmica de cristalização e fusão. Os ácidos graxos saturados foram predominantes na estearina e óleo de palma, principalmente o ácido palmítico, enquanto o óleo de amendoim tem como principal constituinte o ácido oleico. À medida que aumenta a proporção de óleo de amendoim nas misturas, aumentam a quantidade de ácidos graxos insaturados e o índice de iodo e diminui a quantidade de ácidos graxos saturados. Os pontos de fusão, entalpia total de fusão, consistência e conteúdo de gordura sólida aumentaram nas misturas que apresentavam maior proporção de estearina e óleo de palma, em função do aumento no teor de triacilgliceróis tri-saturados. Para a consistência (mistura de gorduras e cremes formulados), o conteúdo de gordura sólida, a entalpia total de cristalização e fusão e o ponto de fusão das misturas de gorduras foi aplicado um modelo de regressão múltipla, procurando evidenciar a influência das gorduras nas propriedades do produto final. As interações entre as gorduras foram do tipo eutético, caracterizando incompatibilidade no estado sólido. O modelo de regressão múltipla foi considerado preditivo para a consistência dos cremes, o conteúdo de gordura sólida e para os resultados da análise térmica. Os resultados mostraram que as misturas de maior potencial para a consistência ideal de cremes espalháveis (200-800 gf/cm²) na faixa da temperatura de uso, ou seja, desde temperatura de conservação em geladeira até temperatura de mesa (15 - 25°C), foram as seguintes: 50% de óleo de palma e 50% de estearina de palma; 66,6% de óleo de palma, 16,7% de óleo de amendoim e 16,7% de estearina de palma; 16,7% de óleo de palma, 16,7% de óleo de amendoim e 66,6% de estearina de palma. Portanto, estas amostras apresentavam larga faixa de presença de óleo de palma e/ou estearina de palma na formulação. Os resultados obtidos mostram que a simples mistura é uma forma eficaz para modificar as propriedades físicas e químicas de estearina de palma, óleo de amendoim e óleo de palma. As misturas permitiram a obtenção de gorduras com vários graus de consistência, de conteúdo de gordura sólida e ponto de fusão, possibilitando a obtenção de cremes de amendoim formulados a

partir delas, que eram mais estáveis e firmes, porém plásticos e consistentes o suficiente para garantir efetiva espalhabilidade e correspondência ao padrão observado nas melhores marcas de cremes de amendoim do mercado.

Palavras-chaves: Estearina de palma. Óleo de palma. Óleo de amendoim. Creme de amendoim. Consistência. Conteúdo de gordura sólida. Análise térmica.

Abstract

HARES JÚNIOR, S.J.; GIOIELLI, L.A. Functionality of fats in the formulation of peanut cream. São Paulo, 2013. (Master) - Faculty of Pharmaceutical Sciences, University of São Paulo.

The peanut cream is a popular product in Brazil for its excellent flavor and nutritional characteristics. However, despite its huge consumption and to follow strict patterns of quality and processes, some alterations may occur in consistency that can reduce spread characteristics, lowering the sensorial quality. As a way to try to control these problems, fatty ingredients are typically used as promoters to improve stability and consistency, as palm oil, palm stearin, palm olein, hydrogenated oils, monoacylglycerols and diacylglycerols. The project aimed to formulate creams with peanut oil, palm oil and palm stearin in various proportions in order to obtain a more stable and consistent product, equivalent to the best commercial creams widely consumed in the Brazilian market. The following analyzes were performed on fats and their blends: fatty acids and triacylglycerols composition, iodine and peroxide values, acidity, consistency, solid fat content and thermal analysis of melting and crystallization. Saturated fatty acids have been prevalent in palm stearin and palm oil, particularly palmitic acid, while peanut oil has at its main constituent the oleic acid. As peanut oil increases in the blends, increases the amount of unsaturated fatty acids and the iodine value and reduces the amount of saturated fatty acids. Fat blends with a high proportion of saturated fatty acids (palm stearin and palm oil), showed higher melting points, total enthalpy of melting, consistency and solid fat content, due to the increase of the content of trisaturated triacylglycerols. For the consistency (fats blends and formulated creams), solid fat content, total enthalpy of melting and crystallization and melting point of the fat blends, a multiple regression model was applied in order to show how fats influence the properties of the final product. Interactions between fats were eutectic, showing incompatibility in the solid state. The multiple regression model was considered predictive for the consistency of the cream, solid fat content and results of the thermal analysis. The results showed that the mixtures of higher potential for optimal consistency of spreadable cream (200 to 800 gf/cm²) in temperature range from the storage at a refrigerator temperature up to the ambient temperature (10 - 25 °C) were: 50% palm oil and 50% palm stearin, 66.6% palm oil, 16.7% peanut oil and 16.7% palm stearin; 16.7 % palm oil, 16.7% peanut oil and 66.6% palm stearin. Therefore, these samples had a broad range presence of palm oil and / or palm stearin in the formulation. The results obtained showed that a simple mixture is an effective way to modify physical and chemical properties of palm stearin, peanut oil and palm oil. The mixtures enabled to obtain fats with various degrees of consistency, solid fat content and melting point parameters, making it possible to obtain peanut creams made from them which were more stable and firm but plastic and consistent enough to ensure effective spreadability and correspondence to the pattern observed in the best brands of peanut creams of the Brazilian market.

Keywords: Palm stearin. Palm oil. Peanut oil. Peanut cream. Consistency. Solid fat content. Thermal analysis.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS.....	Xi
LISTA DE NOMENCLATURAS E SIGLAS	xiii
1. INTRODUÇÃO	16
1.1. Amendoim	16
1.2. Óleo de Amendoim	19
1.3. Óleo de Palma e Estearina de Palma	20
1.4. Cristalização	23
1.5. Dados Comparativos dos Componentes Gordurosos Estudados.....	23
1.6. Creme de Amendoim	25
2. JUSTIFICATIVA	31
3. OBJETIVOS.....	32
3.1. Objetivos Gerais	32
3.2. Objetivos Específicos	32
4. MATERIAL E MÉTODOS	32
4.1. Material	32
4.2. Métodos	33
4.2.1. Mistura de Gorduras	33
4.2.2. Preparação de Creme de Amendoim Experimental	34
5. ANÁLISES.....	35
5.1. Acidez	35

5.2. Índice de Peróxido....	35
5.3. Comportamentos de Cristalização e Fusão	35
5.4. Conteúdo de Gordura Sólida	36
5.5. Composição em Ácidos Graxos	36
5.6. Índice de Iodo.....	36
5.7. Composição em Triacilgliceróis.....	36
5.8. Consistência.....	37
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
6.1. Parâmetros de Qualidade das Misturas de Gorduras.....	38
6.2. Composição em ácidos graxos	39
6.3..Índice de Iodo.....	41
6.4. Composição em triacilgliceróis.....	42
6.5. Consistência.....	44
6.6. Conteúdo de gordura sólida	64
6.7. Comportamentos de Cristalização e Fusão	77
7. CONCLUSÕES	85
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	86

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Classes dos triacilgliceróis do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas. SSS, trissaturados; SSU, dissaturados-monoin saturados; SUU, diinsaturados-monoin saturados; UUU, triinsaturados 43
- Figura 2.** Consistência do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas binárias e ternárias 45
- Figura 3.** Correlação entre consistência e o teor de ácidos graxos saturados do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas binárias e ternárias 48
- Figura 4.** Correlação entre consistência e a somatória do teor de triacilgliceróis trissaturados e dissaturados-monoin saturados do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas em diferentes temperaturas..... 50
- Figura 5.** Diagrama triangular de consistência (gf/cm²) a 10°C de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas binárias e ternárias 52
- Figura 6.** Diagrama triangular de consistência (gf/cm²) a 15°C de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas binárias e ternárias 53
- Figura 7.** Diagrama triangular de consistência (gf/cm²) a 20°C de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas binárias e ternárias 53
- Figura 8.** Diagrama triangular de consistência (gf/cm²) a 25°C de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas binárias e ternárias 54
- Figura 9.** Diagrama triangular de consistência (gf/cm²) a 30°C de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas binárias e ternárias 54
- Figura 10.** Diagrama triangular de consistência (gf/cm²) a 35°C de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas binárias e ternárias 55
- Figura 11.** Consistência de creme de amendoim de acordo com a composição de suas frações gordurosas..... 57
- Figura 12.** Diagrama triangular de consistência (gf/cm²) a 5°C de creme de amendoim com óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas binárias e ternárias 60

Figura 13. Diagrama triangular de consistência (gf/cm²) a 10°C de creme de amendoim com óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas binárias e ternárias 60

Figura 14. Diagrama triangular de consistência (gf/cm²) a 15°C de creme de amendoim com óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas binárias e ternárias 61

Figura 15. Diagrama triangular de consistência (gf/cm²) a 20°C de creme de amendoim com óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas binárias e ternárias 61

Figura 16. Diagrama triangular de consistência (gf/cm²) a 25°C de creme de amendoim com óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas binárias e ternárias 62

Figura 17. Conteúdo de gordura sólida do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas binárias e ternárias 66

Figura 18. Diagrama triangular de conteúdo de gordura sólida a 10°C de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas binárias e ternárias 70

Figura 19. Diagrama triangular de conteúdo de gordura sólida a 15°C de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas binárias e ternárias 70

Figura 20. Diagrama triangular de conteúdo de gordura sólida a 20°C de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas binárias e ternárias 71

Figura 21. Diagrama triangular de conteúdo de gordura sólida a 25°C de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas binárias e ternárias 71

Figura 22. Diagrama triangular de conteúdo de gordura sólida a 30°C de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas binárias e ternárias 72

Figura 23. Diagrama triangular de conteúdo de gordura sólida a 35°C de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas binárias e ternárias 72

Figura 24. Correlação entre conteúdo de gordura sólida e consistência do óleo de palma..... 75

Figura 25. Correlação entre conteúdo de gordura sólida e consistência da estearina de palma..... 75

Figura 26. Correlação entre conteúdo de gordura sólida e consistência da mistura de óleo de palma e estearina de palma.....	75
Figura 27. Correlação entre conteúdo de gordura sólida e consistência da mistura de óleo de palma e óleo de amendoim.....	75
Figura 28. Correlação entre conteúdo de gordura sólida e consistência da mistura de óleo de amendoim e estearina de palma.....	76
Figura 29. Correlação entre conteúdo de gordura sólida e consistência da mistura de óleo de amendoim, óleo de palma e estearina de palma (33% de cada).....	76
Figura 30. Correlação entre conteúdo de gordura sólida e consistência da mistura de óleo de amendoim, óleo de palma (66,6%) e estearina de palma.....	76
Figura 31. Correlação entre conteúdo de gordura sólida e consistência da mistura de óleo de amendoim (66,6%), óleo de palma e estearina de palma.....	76
Figura 32. Correlação entre conteúdo de gordura sólida e consistência da mistura de óleo de amendoim, óleo de palma e estearina de palma (66,6%).....	76
Figura 33. Multicurvas de cristalização do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas	77
Figura 34. Multicurvas de fusão do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas	78
Figura 35. Entalpias de fusão e cristalização em função do teor de ácidos graxos saturados.....	81
Figura 36. Pontos de fusão em função do teor de ácidos graxos saturados.....	81
Figura 37. Diagrama triangular da entalpia de fusão....	83
Figura 38. Diagrama triangular da entalpia de cristalização.....	84
Figura 39. Diagrama triangular de ponto de fusão (end set).....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Características físico-químicas do óleo de palma, óleo de amendoim e estearina de palma.....	24
Tabela 2. Composição em ácidos graxos do óleo de palma, óleo de amendoim e estearina de palma....	24
Tabela 3. Composição em triacilgliceróis do óleo de palma, óleo de amendoim e estearina de palma.....	25
Tabela 4. Formulação de creme de amendoim padrão americano	26
Tabela 5. Formulação de creme de amendoim no estado de São Paulo.....	27
Tabela 6. Proporção das misturas (E = estearina de palma; A = óleo de amendoim; P = óleo de palma)	33
Tabela 7. Proporções dos ingredientes utilizados na formulação do creme de amendoim, seguindo a fórmula do creme de amendoim, padrão paulista.....	34
Tabela 8. Parâmetros de qualidade referentes ao grau de conservação do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas	38
Tabela 9. Composição em ácidos graxos, índice de iodo, porcentagem de SFA ou AGS (ácidos graxos saturados), porcentagem de USFA ou AGI (ácidos graxos insaturados), porcentagem de MUFA ou AGMI (ácidos graxos monoinsaturados) e porcentagem de PUFA ou AGPI (ácidos graxos poli-insaturados) do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas.	40
Tabela 10. Composição calculada em ácidos graxos de misturas binárias e ternárias de óleo de palma, de amendoim e estearina de palma.....	41
Tabela 11. Consistência (gf/ cm ²) de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas binárias e ternárias	45
Tabela 12. Classificação de produtos gordurosos segundo “yield value“	46
Tabela 13. Consistência em diversas temperaturas em função do teor de ácidos graxos saturados do óleo de palma, de amendoim, estearina de palma e suas	48

misturas.....

Tabela 14. Consistência em diversas temperaturas em função da somatória do teor de triacilgliceróis trissaturados e dissaturados-monoinsaturados do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas..... 49

Tabela 15. Coeficientes de regressão múltipla para a consistência do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas ($p < 0,05$)..... 51

Tabela 16. Consistência de cremes de amendoim de acordo com a composição de suas frações gordurosas..... 56

Tabela 17. Coeficientes de regressão múltipla para a consistência do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas ($p < 0,05$)..... 58

Tabela 18. Ingredientes dos cremes de amendoim comerciais..... 62

Tabela 19. Informação nutricional de cremes de amendoim comerciais..... 63

Tabela 20. Consistência de cremes de amendoim comerciais..... 63

Tabela 21. Conteúdo de gordura sólida de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas binárias e ternárias..... 65

Tabela 22. Coeficientes de regressão múltipla para o conteúdo de gordura sólida do óleo de palma, de amendoim, estearina de palma e suas misturas ($p < 0,05$)..... 68

Tabela 23. Correlação entre conteúdo de gordura sólida e consistência do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas..... 73

Tabela 24. Correlação entre conteúdo de gordura sólida e consistência do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas..... 74

Tabela 25. Entalpias totais de fusão e cristalização, temperaturas de fusão e teores de ácidos graxos saturados do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas binárias e ternárias..... 80

Tabela 26. Coeficientes de regressão múltipla para as entalpias totais de cristalização e fusão e ponto de fusão do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas ($p < 0,05$)..... 82

LISTA DE NOMENCLATURAS E SIGLAS

°C	Graus Celsius
12:0	Ácido láurico
14:0	Ácido mirísitico
16:0	Ácido palmítico
16:1	Ácido palmitoléico
18:0	Ácido esteárico
18:1	Ácido oléico
18:2	Ácido linoléico
18:3	Ácido linolênico
20:0	Ácido araquídico
20:1	Ácido gadoléico
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
AOCS	AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY
DP	Desvio padrão
IV	Índice de iodo
L	Ácido Linoléico
La	Ácido Láurico
MUFA	Ácidos graxos monoinsaturados
O	Ácido Oléico
E	Estearina de palma
P	Óleo de palma
PUFA	Ácidos graxos poli-insaturados

r^2	Coeficiente de determinação
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
A	Óleo de amendoim
S	Saturado
SSU	Triacilgliceróis dissaturados-monoinsaturados
SSS	Triacilgliceróis trissaturados
SFA	Ácidos graxos saturados
St	Esteárico
TAGs	Triacilgliceróis
U	Insaturados
UUS	Triacilgliceróis diinsaturados-monossaturados
UUU	Triacilgliceróis triinsaturados
USDA	Departamento de Agricultura dos Estados Unidos
ω -3	Ômega-3
WHO/FAO	Organização Mundial da Saúde /Organização das Nações Unidas para a Agricultura e a Alimentação
x_1	Proporção de óleo de palma
x_2	Proporção de óleo de amendoim
x_3	Proporção de estearina de palma
yield value	Tensão inicial
β_1	Coeficiente de regressão múltipla para óleo de palma
β_{12}	Coeficiente de regressão múltipla para interação entre óleo de palma e óleo de amendoim
β_2	Coeficiente de regressão múltipla para óleo de amendoim

β_3	Coeficiente de regressão múltipla para estearina de palma
β_{13}	Coeficiente de regressão múltipla para interação entre óleo de palma e estearina de palma
β_{23}	Coeficiente de regressão múltipla para interação entre óleo de amendoim e estearina de palma
β_{123}	Coeficiente de regressão múltipla para interação entre óleo de palma, óleo de amendoim e estearina de palma

1. Introdução

Óleos e gorduras comestíveis são nutrientes essenciais da dieta humana, apresentando papel vital mediante o fornecimento de ácidos graxos essenciais e energia. Em adição às qualidades nutricionais, os óleos e gorduras proveem também consistência e características de fusão específicas aos produtos que os contêm, atuando como meio de transferência de calor durante o processo de fritura e como carreadores de vitaminas lipossolúveis e aroma. Desta forma, os lipídios afetam a estrutura, estabilidade, sabor, aroma, qualidade de estocagem, características sensoriais e visuais dos alimentos (RIBEIRO *et al.*, 2007).

Com as preocupações recentes de consumidores e da mídia sobre a adição de óleos hidrogenados em vários produtos e seus efeitos potencialmente prejudiciais à saúde humana, vem sendo enfatizada a importância da ingestão de ácidos graxos ômega-3, a redução de ácidos graxos saturados e, mais recentemente, o controle da ingestão de ácidos graxos *trans* (MARTIN *et al.*, 2005). Inclui-se neste contexto, o creme de amendoim, no qual se tornou necessária a eliminação de ácidos graxos *trans* nos produtos comerciais disponíveis. Antes deste cenário, fabricantes adicionavam uma fração de 1-2% de gordura vegetal hidrogenada nos cremes de amendoim para obter um efeito estabilizante que prevenia a separação de fases e perda de cremosidade durante manipulação e armazenamento (SANDERS *et al.*, 2001).

Vários tipos de óleos e gorduras vegetais podem ser utilizados na produção de gordura zero *trans* (BERGER & IDRIS, 2005). A escolha das fontes oleosas que irão compor a mistura é dependente de diversos fatores, sendo que a disponibilidade da matéria-prima, a viabilidade econômica e a funcionalidade são os critérios mais relevantes (KELLENS *et al.*, 2007).

Por exemplo, Reddy (1999) estudou a preparação de gorduras plásticas isentas de ácidos graxos *trans* pela mistura de diferentes frações de óleo de palma. Foi verificado que o intervalo de plasticidade das estearinas de palma poderia ser ainda melhorado pela mistura com oleínas adequadas e/ ou outros óleos vegetais.

1.1 Amendoim

É extraído da semente da leguminosa *Arachis hypogaea*. A cultura do amendoim no Brasil é mais antiga que a de soja (SUASSUNA *et al.*, 2006).

Historicamente, o amendoim é uma oleaginosa de origem sul-americana e que, no Brasil, começou a ser cultivada na década de 1940, em São Paulo, para a produção de óleo de cozinha, doces, cremes e farelo. O país chegou a ser um dos principais produtores mundiais do grão e produzia o dobro dos volumes atuais, de acordo com dados do Instituto de Economia Agrícola da Secretaria de Agricultura de São Paulo. Problemas de sanidade – marcados pela elevada incidência do fungo produtor de uma toxina promotora potencial de câncer – aflatoxina,

provocaram o declínio da cultura, também intensificado pelo fortalecimento da cultura da soja como fonte de óleo para consumo na alimentação caseira. A partir dos anos 1990, iniciou-se um novo ciclo de renascimento do uso do amendoim na alimentação. O primeiro passo foi a substituição da variedade rasteira da planta do amendoim por uma mais verticalizada para permitir mecanização da colheita (BATISTA, 2010).

O Brasil, até o início dos anos 1970, foi importante produtor de amendoim, ocupando papel expressivo tanto no suprimento interno de óleo vegetal quanto na exportação de subprodutos. A maior produção ocorreu em 1972, com 970 mil toneladas, sendo que o principal produto era o óleo, muito utilizado na culinária. A partir de 1974, devido entre outros fatores, à contaminação por aflatoxina e a maior disponibilidade de óleo de soja, o preço do produto nos mercados interno e externo caiu, desestimulando o plantio. A partir deste período, até a década de 1990 houve forte redução na área plantada e produção em nosso país (SUASSUNA *et al.*, 2006).

Sendo o amendoim, uma leguminosa (como o feijão e a soja), ele consiste de casca (gênero Espanhol, com cerca de 20 % do seu peso total e o *Runner*, mais comum no Brasil, com cerca de 26%) e grão. O grão é composto de 72,4% de cotilédone, 4,1% de pele e 3,3% de “coração” ou pele. Para a maioria dos produtos feitos a partir do amendoim, como os cremes, as cascas, peles e germes são descartados, restando o amendoim limpo para uso em processo.

O amendoim ideal para uso na fabricação de cremes e pastas é aquele bem maturado, com tamanho uniforme e com mínimo teor de grãos quebrados. Deve possuir odor natural, agradável e textura macia. Sabores estranhos, textura dura e peles soltas não são próprios de um bom produto, indicando condições impróprias de estocagem, maturação, colheitas prematuras e secagem rápida acima de 49°C. Tais condições resultam em amendoins que são difíceis de trabalhar, com textura dura e odor inadequado, impróprios para o processo (WOODROOF, 1983).

O amendoim e seus derivados pertencem a uma categoria de alimentos razoavelmente estável do ponto de vista microbiológico, não sendo rapidamente suscetível à deterioração por causa de seu baixo conteúdo de umidade e alto teor de gordura (GILLS & RESURRECCION, 2000). A baixa umidade do amendoim (aproximadamente 7%) é importante para a manutenção da qualidade e da vida de prateleira dos produtos fabricados, pois com atividade de água baixa, diminui a possibilidade de crescimento microbiano, fermentações indesejáveis, germinação prematura das sementes e muitas das indesejáveis modificações bioquímicas normalmente associadas a estes processos (VENKATACHALAM & SATHE, 2006).

O amendoim é muito rico em energia. Como comparação, 2,5 kg de amendoim puro fornecem aproximadamente a energia equivalente a 5 kg de carne vermelha, 3,5 kg de queijo cheddar e 36 ovos médios de galinha. Poucos alimentos têm o sabor e a textura que são

universalmente apreciados por todos ou tão bem compatíveis com alimentos diferentes como ele (WOODROOF, 1983).

O amendoim pode proteger contra o alto risco de doenças cardiovasculares devido aos altos níveis de gordura monoinsaturada e de resveratrol. Cremes preparados com a pele dos amendoins possuem um adicional conteúdo de resveratrol e outros agentes benéficos à saúde. O amendoim proporciona proteínas, vitaminas B₃ e E, magnésio, folatos, fibras dietéticas, arginina e altos níveis do composto antioxidante ácido p-cumárico (U.S. CENSUS BUREAU, 2005).

Os aminoácidos que compõem a proteína das sementes são satisfatórios para uma dieta alimentar equilibrada, embora apresente deficiência em lisina e metionina. A maioria dos aminoácidos essenciais na farinha é inferior ao padrão do ovo de galinha, com exceção da fenilalanina + tirosina, porém quando se considera o padrão da FAO (1985) verifica-se que a média dos genótipos é superior a este padrão, com exceção da lisina. Os teores de isoleucina, leucina, fenilalanina, treonina, valina e histidina no amendoim superam consideravelmente o padrão estabelecido pela FAO (1985), demonstrando a auto-suficiência desse alimento nesses aminoácidos. Com relação aos aminoácidos não-essenciais, que constituem a maior fração protéica, constatou-se uniformidade dos materiais estudados, destacando-se os ácidos glutâmico e aspártico e a arginina, com médias, respectivamente, de 21%, 12% e 12%. A arginina é essencial apenas na infância, sendo por isso considerada um aminoácido não-essencial (SUASSUNA *et al.*, 2006).

A fração amendoim (torta + óleo) de produtos formulados é também muito rica em vitaminas termo-resistentes. Os grãos são excelentes fontes de vitaminas do complexo B (riboflavina – 200 UI/100g, tiamina – 1000mg/100g, ácido nicotínico – 200mg/100g, inositol – 1800 µg, ácido pantotênico – 25,0 µg, ácido fólico – 2,0 µg). Contém também quantidades razoáveis de vitamina E (α, β e γ tocoferóis), mas praticamente nada de vitaminas A, C e D (WOODROOF, 2003).

O papel funcional de algumas delas é fundamental para a manutenção da saúde humana: a vitamina E possui ação antioxidante, ou seja, combate o excesso de radicais livres e prevenção de tumores, é responsável por aumentar a resistência dos músculos ao reduzir dores e preservar o sistema imunológico; vitaminas do complexo B: essenciais ao sistema nervoso, são auxiliares na digestão, além de afastarem indícios de depressão por ajudarem na formação de neurotransmissores como a serotonina (APAN, 2009).

Os amendoins são excelente fonte de folatos, niacina, vitamina E e ácidos graxos essenciais (ácido linolêico) e quando são torrados, os açúcares e os aminoácidos livres reagem para formar também os *flavors* típicos do amendoim que os caracterizam como tal no mercado e no paladar dos consumidores (YEH *et al.*, 2002).

Atualmente, os seis maiores importadores de amendoim do mundo – União Europeia, Japão, Rússia, Indonésia, Canadá e México – compram o total 1,6 milhão de toneladas por

ano. Nos últimos tempos, o principal destino do amendoim brasileiro e de seus produtos derivados no exterior é a União Europeia, que compra por ano, de todos os fornecedores no mundo, 825 mil toneladas (BATISTA, 2010).

A produção do amendoim brasileiro é oriunda, em maior escala, da região Sudeste, seguida pela Centro-Oeste e Nordeste. O estado de São Paulo é o maior produtor, responsável por cerca de 80% da produção nacional. A produção de amendoim é feita em duas épocas: a primeira, conhecida como safra das águas, representa 75 % do volume total e corresponde aos plantios realizados em outubro/novembro, nas regiões Sudeste e Sul; a segunda, chamada de safra da seca, complementa o montante, sendo os plantios realizados no mês de março nas regiões Sudeste e Nordeste (SUASSUNA *et al.*, 2006).

A produção nacional atual de amendoim está próxima das 300 mil toneladas, apesar da queda em 2009. Desse total, cerca de 230 mil toneladas, ou 76%, são originadas em São Paulo. O restante se distribui no Paraná, Minas Gerais e Mato Grosso. Jaboticabal é considerada o epicentro do amendoim, que também tem outro forte polo de produção nas tradicionais regiões de Marília e Tupã. Todas são tradicionais produtoras de alimentos à base de amendoim, tais como doces, cremes, *snacks* e pastas. Esta lavoura e seus produtos são importantes para os pequenos agricultores da região, pois a roça de amendoim gera lucro mesmo em áreas muito pequenas, o que não acontece com a soja. Em adicional, demanda menos investimento em maquinário, pois se pode plantar em uma área de 50 hectares, sendo que a soja não é viável em menos de 250 hectares (BATISTA, 2010).

1.2. Óleo de amendoim

O óleo bruto de amendoim possui coloração amarelo-clara e seu odor e sabor são agradáveis, sendo relativamente livre de fosfatídeos. A matéria insaponificável é formada de 0,2% de esteróis, 0,02 a 0,06% de tocoferóis e outros antioxidantes, 0,03% de esqualeno, além de outros hidrocarbonetos. A extração do óleo pode ser feita por prensagem mecânica, dando origem à torta, ou por solvente, originando o farelo. Podem ser usados, ainda, os dois métodos associados (SUASSUNA *et al.*, 2006).

O índice de iodo (II) representa uma medida de insaturação de óleos e gorduras. O óleo de amendoim, com II de 82 – 107, é mais saturado que os óleos de milho, algodão ou linhaça, mas é menos saturado que os óleos de coco, palma ou gordura do leite (PATTEE, 2005).

O óleo de amendoim é composto por aproximadamente 80% de ácidos graxos insaturados e 20% de ácidos graxos saturados, sendo os principais os ácidos linoléico, oléico e palmítico (AHMED & YOUNG, 1982). Outros ácidos graxos encontrados são araquídico, 11-eicosenóico, behênico e lignocérico. Estes ácidos graxos de cadeia longa são encontrados em

proporção inferior a 8% (em média, 1,5% de araquídico, 1,4% de 11-eicosenóico, 3,0% de behênico e 1,5% de lignocérico) (Tabela 2).

A composição em ácidos graxos da manteiga e pasta de amendoim recém-preparadas a partir de grãos torrados de amendoim não resulta na formação de ácidos graxos *trans* (SANDERS, 2001).

A composição em triacilgliceróis no óleo de amendoim tende a ser de 36% de diinsaturados-monossaturados, 4% de monoinsaturados-dissaturados, 60% de tri-insaturados e 0% de trissaturados (O'BRIEN, 2005).

Vários estudos identificaram entre 18-84 diferentes espécies de triacilgliceróis em óleo de amendoim (MYHER *et al.*, 1977; MANGANARO *et al.*, 1981). Assim como a composição do óleo de amendoim muda, o mesmo acontece com a composição dos triacilgliceróis (HOKES *et al.*, 1979). As espécies predominantes são os triacilgliceróis OOL, OOO, OLL, POL e POO (onde O = oléico, L = linoléico, P = palmítico) (SINGLETON *et al.*, 1987).

Embora muitas diferentes espécies de triacilgliceróis tenham sido identificadas, os dados indicam distribuição não aleatória de ácidos graxos nas posições *sn*-1, *sn*-2 e *sn*-3 dos triacilgliceróis. O ácido oléico está presente em alta concentração em todas as três posições, enquanto o ácido linoléico é encontrado principalmente na posição *sn*-2. Os ácidos graxos saturados palmítico e esteárico estão localizados principalmente na posição *sn*-1 e menos na posição *sn*-3. Os ácidos graxos de maior comprimento da cadeia, araquídico, behênico, eicosenóico e lignocérico estão localizados principalmente na posição *sn*-3 (GUNSTONE & HARWOOD, 2007).

1.3. Óleo de palma e estearina de palma

Devido a alta concentração de ácidos graxos saturados e sua característica proporção de ácidos oléico e linoléico, o óleo de palma apresenta boa estabilidade de separação quanto as variações de temperaturas. Estudos sugerem a substituição dos óleos hidrogenados pelo óleo de palma nos produtos alimentícios, pois este, ao contrário do óleo de soja ou de outro óleo vegetal insaturado, não necessita de hidrogenação para atingir a consistência semelhante à de produtos como a margarina (KELLENS *et al.*, 2007).

Em geral, a qualidade das gorduras e de suas misturas é essencial para as aplicações práticas em cremes espalháveis e recheios. Dois atributos importantes de qualidade que servem para sinalizar uma utilização segura e longe das degradações oxidativas destes compostos gordurosos, são índice de peróxido e acidez titulável, que estão alinhadas na legislação nacional e internacional (BRASIL, 2005; CODEX, 2005).

O óleo bruto de palma é refinado, clarificado e desodorizado, resultando em óleo em estado semi-sólido na temperatura ambiente. Este produto é usado como óleo de fritura industrial para produzir *chips*, *crisps*, macarrão instantâneo e outros tipos de produtos de

conveniência. É também usado para produzir margarinas, gorduras modificadas, sorvetes, leite condensado e sopas prontas (GUNSTONE & HARWOOD, 2007).

O óleo de palma é mais barato que o de amendoim, milho ou soja. Ele possui coloração entre levemente amarelado e vermelho alaranjado, o que vai depender do teor de carotenóides presentes, do nível de oxidação por lipoxigenases presentes nos frutos que ficam estocados por um tempo antes de serem processados e da oxidação catalisada por ferro durante o processamento e armazenamento. Algumas características importantes são (DOROTA, 1995):

- conteúdo de triacilgliceróis saturados, contribuindo para boa consistência sem necessidade de hidrogenação;
- resistência à oxidação e maior vida-de-prateleira;
- triacilgliceróis de alto ponto de fusão junto com relativo baixo conteúdo de sólidos a 10°C, o que é muito útil em formulações de produtos com largo intervalo de plasticidade, muito importante em locais de clima quente e para certas aplicações industriais;
- preço competitivo;
- propriedades de lenta cristalização capazes de conduzir a endurecimento estrutural e tendência para recristalização

O óleo de palma pode ser modificado por fracionamento. Neste processo, é resfriado sob condições controladas, separando os triacilgliceróis de alto ponto de fusão dos de baixo ponto de fusão. Isto produz duas frações: (a) oleína de palma, um líquido claro e amarelo à temperatura ambiente; (b) estearina de palma: um sólido branco à temperatura ambiente, fundindo em líquido claro amarelado sob aquecimento (KELLENS *et al.*, 2007).

O óleo de palma contém quantidades aproximadamente iguais de ácidos graxos saturados e insaturados, sendo que, entre os insaturados, 10% são poli-insaturados e 40% são monoinsaturados. A estearina apresenta maior proporção de ácido palmítico, podendo ser utilizada como substituto da gordura vegetal hydrogenada, com a vantagem de não necessitar de hidrogenação e ser isenta de ácidos graxos *trans* (JORGE & LUNARDI, 2005).

A estearina de palma não é usada diretamente para produção de margarina ou *shortenings*, devido ao seu elevado ponto de fusão, por conferir baixa plasticidade e fusão incompleta na temperatura do corpo ao produto final, mas contribui para a dureza desejável (SOARES *et al.*, 2009). Porém, produz gorduras com desejável plasticidade quando misturadas com óleos vegetais, como óleo de amendoim, canola, soja, milho ou girassol.

Quanto maiores forem o conteúdo de gordura sólida e o teor de ácidos graxos saturados da estearina de palma, mais firme ela será, reduzindo sua espalhabilidade (KAWANARI, 1996).

A composição em triacilgliceróis no óleo de palma tende a ser de 38-49% de diinsaturados-monossaturados, 37-49% de dissaturados-monoinsaturados, 5-8% de tri-

insaturados e 5-9% de trissaturados. A estearina de palma apresenta maiores quantidades de triacilgliceróis trissaturados (29-35%) e dissaturados-monoin saturados (43-49%) e menores teores de diinsaturados-monossaturados (19-21%) e tri-insaturados (3-4%) que o óleo de palma (BRAIPSON-DANTHINE & GIBON, 2007).

No óleo de palma se encontram em maior proporção os triacilgliceróis POO e POP, enquanto na estearina de palma predomina o POP (GEE, 2007), onde P = ácido palmítico; O = ácido oléico.

No óleo de palma, pequena quantidade do ácido palmítico (16:0) está na posição *sn*-2, enquanto a maior parte dos ácidos mirístico (14:0) e esteárico (18:0) está nas posições *sn*-1,3 (EDEM, 2002). A estearina de palma apresenta cerca de 54% do ácido palmítico na posição *sn*-2 (HAYES & KHOSLA, 2007).

O óleo de palma é semi-sólido em ambientes temperados, com um perfil de fusão bastante similar à manteiga. Quando submetido à cristalização, por exemplo, a 22°C, 20-30% dos componentes de alto ponto de fusão cristalizam e podem ser prontamente separados em oleína e estearina de palma. O rendimento e as propriedades da estearina vão variar em uma faixa que depende dos parâmetros do processo e da eficiência da separação. O perfil da curva de sólidos do óleo de palma o posiciona como um componente importante nas formulações dos cremes espalháveis, enquanto a estearina é usada como ingrediente duro. Estas aplicações são possíveis sem hidrogenação (BERGER *et al.*, 2005).

Em misturas de óleo de palma e estearina de palma com outros óleos vegetais, é preciso considerar a eventual formação de misturas eutéticas e a influência das mesmas na consistência da mistura ou em outras propriedades físico-químicas. Como regra geral, uma mistura de óleos e gorduras vegetais não apresenta consistência linearmente proporcional às dos componentes (RITTNER, 1996).

De consistência macia, quando usado como estabilizante, o óleo de palma cristaliza em rápido resfriamento e é usado para estabilizar dispersões de óleo para agregar textura macia e contínua a produtos como margarinas e cremes espalháveis (KHEIRI, 1985).

Kheiri (1987) reportou que o óleo de palma tem propriedades de cristalização mais lentas, o que resulta no endurecimento estrutural do produto final. Além disso, ele também tem tendência de recristalização, o que pode resultar em prejuízo à textura. Os mais importantes componentes minoritários do óleo de palma são a vitamina E (tocoferol e tocotrienóis) e os carotenóides (principalmente alfa e beta-caroteno). A vitamina E da palma age como antioxidante biológico que protege contra a oxidação acentuada e o processo de arteriosclerose.

As áreas produtoras de palma no Brasil são encontradas no Pará, Amazonas, Amapá e Bahia, sendo o Pará o maior produtor de óleo de palma do país e onde se concentra mais de 80% da área plantada (SOARES, 2010).

1.4 Cristalização

Os óleos e gorduras apresentam tendência para a cristalização nas formas β ou β -prima. Esta tendência está relacionada à percentagem de ácido palmítico. Óleos e gorduras com 10% ou menos de ácidos palmítico têm tendência β , enquanto aqueles com 20% ou mais tendem à forma β -prima (WIEDERMANN, 1978).

Gorduras cristalizadas na forma β -prima formam malhas de cristais pequenos, de textura suave, capazes de imobilizar grandes quantidades de óleo líquido e gotículas de água. Gorduras cristalizadas na forma β formam cristais de maior tamanho com textura arenosa e menor capacidade de retenção de líquidos (TORO-VAZQUEZ *et al.*, 2000). As gorduras que cristalizam na forma β -prima possuem características desejáveis para a formulação de margarinas e *shortenings*, enquanto que para o chocolate é desejável a forma β .

O conteúdo de gordura sólida da mistura de gorduras é o principal fator que determina a textura do produto. No entanto, o perfil polimórfico dos cristais de gordura e a microestrutura da rede de partículas cristalinas também determinam as propriedades mecânicas da gordura. A composição lipídica e as condições de cristalização influenciam a microestrutura, o comportamento dos cristais e suas interações. Como os cristais β -prima são finos e menores, podem estabilizar mais ar e mais compostos líquidos que os cristais β , que são mais grossos e largos (JIRASUBKUNAKORN *et al.*, 2007).

O formato e o tamanho do arranjo cristalino β -prima incorpora aos cremes vegetais boa espalhabilidade e plasticidade, pois uma rede de cristais bem finos é formada. Entretanto, pode haver transição da forma β -prima para a β , por causa de flutuações de temperatura durante a estocagem. Isto resulta em produtos com consistência dura e textura arenosa, uma vez que cristais β são maiores que os β -prima e possuem pontos de fusão também maiores (TORO-VAZQUEZ *et al.*, 2000).

1.5. Dados comparativos dos óleos e gorduras estudados

A Tabela 1 apresenta as características físico-químicas do óleo de palma, do óleo de amendoim e da estearina de palma. As Tabelas 2 e 3 mostram as composições em ácidos graxos e em triacilgliceróis destes lipídios, respectivamente.

Tabela 1 - Características físico-químicas do óleo de palma, óleo de amendoim e estearina de palma

Característica	Óleo de palma	Óleo de amendoim	Estearina de palma
Densidade aparente (g/mL)	0,889-0,895 (50°C)	0,910-0,915 (25°C)	0,881-0,885 (60°C)
Índice de refração	1,454-1,456 (50°C)	1,467-1,470 (40°C)	1,447-1,452 (60°C)
Índice de saponificação (mg KOH/ g óleo)	190-209	188 – 195	193-205
Índice de iodo (g iodo/100g óleo)	50-55	84 – 100	< 48
Matéria insaponificável (g/kg óleo)	<12	0,2 – 1,0	<9
Ponto de fusão (°C)	34,2	–2,0	44,5 – 56,2
Índice de peróxido (meq O ₂ /kg óleo)	<10	<10	<10

(CODEX, 2005; EDEM, 2002; O'BRIEN, 2005; SHAHIDI, 2005)

Tabela 2. Composição em ácidos graxos do óleo de palma, óleo de amendoim e estearina de palma

Ácido graxo (% em massa)	Óleo de palma	Óleo de amendoim	Estearina de palma
Palmítico	43,1-46,3	5,0 -14,0	46,5-68,9
Esteárico	4,0-5,5	1,0 – 4,9	4,4-5,5
Oléico	36,7-40,8	35,0 – 82,2	19,9-38,4
Linoléico	9,4-11,9	12,0 – 43,0	4,1-9,3
Linolênico	0,1-0,4	0,0-0,0	0,1-0,2

Araquídico	0,1-0,4	1,0 – 2,0	0,1-0,3
Eicosenóico	0,0-0,0	0,7 – 2,4	0,0-0,0
Behênico	0,0-0,0	1,5 – 4,5	0,0-0,0
Lignocérico	0,0-0,0	0,5 – 2,5	0,0-0,0

(EDEM, 2002; SHAHIDI, 2005)

Tabela 3. Composição em triacilgliceróis do óleo de palma, óleo de amendoim e estearina de palma

TAG (% em massa)	Óleo de palma	Óleo de amendoim	Estearina de palma
PStO	5,1	0,6	5,4
PPO	29,0	1,0	30,9
POO	22,8	6,0	18,4
StOO	2,5	4,0	0,0
PPL	9,5	2,0	9,4
OOO	4,3	5,0	2,7
POL	9,9	13,4	8,4
OOL	1,7	22,0	1,7
PPP	5,4	0,0	12,5
PLL	2,5	8,4	2,3
OLL	0,5	26,0	0,5
LLL	0,0	6,0	0,0
AOO	0,0	4,0	0,0
BOL	0,0	1,0	0,0
BOO	0,0	1,0	0,0

O = oléico, L= linoléico, P = palmítico, St= esteárico, A= araquídico, B= behênico

(GUNSTONE & HARWOOD, 2007)

1.6. Creme de amendoim

A carência alimentar por produtos protéicos é elevada devido ao baixo consumo dos alimentos de origem animal, cujo preço é, em geral, inacessível para grande parte da população. Este é o motivo da diversificação da alimentação a partir da inclusão de alimentos como o amendoim. O consumo do amendoim, in natura ou em forma de derivados, pode minimizar esta carência, além de enriquecer a dieta (YEH *et al.*, 2002; SUASSUNA *et al.*, 2006).

Entre os produtos oriundos do amendoim, o creme é processado com as mais diversas embalagens e formulações. Genericamente, o creme é um produto feito de amendoins secos e torrados, sendo comercializado no formato pastoso ou crocante (WOODROOF, 1983).

Por definição, o creme de amendoim é uma emulsão água em óleo. Emulsões são definidas como um sistema heterogêneo consistindo de pelo menos um líquido imiscível intimamente disperso em outro na forma de minúsculas gotículas, cujo diâmetro, em geral, excede 0,1 μm . Tal sistema possui pequena estabilidade, que poderá ser acentuada por alguns aditivos que funcionem como agentes de alteração de tensão superficial ou sólidos finamente pulverizados. Os promotores de melhoria de estabilização gordurosa e de textura são aditivos a base de compostos gordurosos, que aumentam o corpo do produto, melhoram a textura e consistência final, previnem a separação, previnem deterioração de sabor e retardam oxidação pelo aumento da viscosidade, além de fornecerem um produto sensorialmente melhor. Os promotores mais comumente empregados no creme de amendoim são gorduras vegetais parcial ou totalmente hidrogenadas, óleos vegetais naturais ou uma combinação de ambos (LEONORA *et al.*, 2006).

Como um exemplo clássico destas incorporações, a Tabela 4 apresenta a formulação de um típico creme de amendoim padrão americano.

Tabela 4. Formulação de creme de amendoim padrão americano

Ingrediente	Proporção (%)
Pasta de amendoim	90
Gordura vegetal hidrogenada	4 - 6
Sal	1 – 1,5
Adoçante	1 - 6
Lecitina de soja	0,1
Total	100

Fonte: FDA, 1999

Por outro lado, o padrão comum do creme de amendoim no mercado do estado de São Paulo apresenta a formulação descrita na Tabela 5 (SUASSUNA *et al.*, 2006).

Tabela 5. Formulação de creme de amendoim no estado de São Paulo

Ingrediente	Proporção(%)
Pasta de amendoim	35 – 40
Gordura vegetal hidrogenada ou não hidrogenada	10 – 12
Sólidos de soja(farinha de soja) ou de leite(ex. proteína de soro de leite)	6 – 8
Açúcar	35 – 40
Emulsificante	0,1 – 0,5
Total	100

Fonte: (SUASSUNA *et al.*, 2006).

A pasta de amendoim pode conter aproximadamente até 1% de umidade. Os estabilizantes podem ser não hidrogenados, parcialmente hidrogenados ou completamente hidrogenados, oriundos de óleos de amendoim, milho, algodão, linhaça, palma ou de uva. Os adoçantes podem ser sacarose, dextrose, frutose, mel, melaço ou xarope de milho. A composição pode conter emulsificantes como lecitina ou monoacilgliceróis, que fornecem adesividade ao produto (APV, 2009).

A fabricação de creme de amendoim é relativamente simples, consistindo de remoção de casca, limpeza, torragem seca, remoção de película, seguida por moagem super fina. Mel, dextrose ou açúcar são adicionados para adoçar e aumentar o sabor; quantidades controladas de gordura hidrogenada e glicerina costumam ser adicionadas para prevenir separação de óleo e para melhorar o espalhamento; lecitina de soja costuma ser adicionada para estabilizar a emulsão; ingredientes como farinha de soja ou sólidos de leite(soro em pó, leite desnatado, outros) são adicionados como agentes de corpo e para aumentar a disponibilidade nutricional de outros tipos de proteínas (APV, 2009).

Outro exemplo de preparo é o processo Filipinas (outro país onde se consome e aprecia bastante o creme de amendoim), com o seguinte processo (LEONORA *et al.*, 2006):

- torrado a 140°C por 25 min;
- resfriado até 35 – 40°C;
- despelculado;
- remoção de grãos avariados e descolorados;
- picados finamente em um cutter de carne;
- açúcar refinado e pasta moída de amendoim são misturados proporcionalmente;
- esta mistura é passada em moinho coloidal;
- o estabilizante é adicionado sob agitação;

- novamente o produto é passado no moinho coloidal em regulagem mais fina;
- o produto é envasado e deixado para condicionamento por 48 horas a 10°C ou 2-4°C por 24 h.
- produto é estocado à temperatura ambiente

Nos Estados Unidos, para ser embalado e rotulado como creme de amendoim, o produto precisa conter um mínimo de 90% em peso de amendoins na fórmula. Os 10% restantes irão incluir ingredientes opcionais como açúcar, sal, emulsificantes, estabilizantes, gorduras que não sejam oriundas do amendoim, gorduras modificadas e substitutos de gordura. O termo “natural” para o creme de amendoim geralmente se refere ao creme cujo conteúdo de gordura é limitado só ao amendoim (FDA, 1999).

Não há uma legislação brasileira específica sobre um padrão de identidade para o creme de amendoim, mas somente sobre identidade, qualidade, embalagem e marcação do grão (BRASIL, 1987) e o Regulamento Técnico de Boas Práticas de Fabricação para Estabelecimentos Industrializadores de Amendoins Processados e Derivados (BRASIL, 2003).

Assim como no Brasil, o creme de amendoim é muito consumido ao redor do mundo. Ele é muito popular principalmente nos Estados Unidos, Reino Unido, Canadá, Papua Nova Guiné, Nova Zelândia, Austrália e Holanda. Possui popularidade também nas Filipinas, Coreia do Sul e outras regiões onde os norte-americanos estiveram presentes. Entre os países emergentes, possui forte presença na China, África do Sul e Índia (PEANUT BUTTER, 2010).

Entre os principais problemas do creme de amendoim, está a tendência de perda de consistência, relacionada com o prejuízo na espalhabilidade do produto. Sem a presença de elementos estruturantes, a separação de fases pode acontecer, com a perda de atributos de textura e consistência. (YEH *et al.*, 2002). Entre as soluções propostas, uma sugerida para resolver o problema foi colocada por Gills e Resurreccion (2000) e Woodroof (1983), que inclui uma moagem especial(com moinho de martelo e passagem por refinadora de rolos) de amendoim torrado, o tratamento a frio (12 h a 10 – 15 °C) do creme após a embalagem e a incorporação de várias substâncias na formulação para fins de estabilização, como água, mel, glicerina, mono e diacilgliceróis e óleo vegetal hidrogenado com vários graus de dureza. O uso de óleo de palma não hidrogenado tem sido estudado também em função de sua ação estabilizante no creme de amendoim (FRANCISCO *et al.*, 2006; Gelder *et al.*, 2004; GILLS & RESURRECCION, 2000).

Se submetido à temperatura ambiente, a separação de óleo e a dificuldade de espalhamento do creme se tornam um problema em uma ou duas semanas. A remoção de grande proporção de óleo de amendoim livre também não é uma solução satisfatória para o problema, porque os sólidos remanescentes formam uma parte relativamente seca que dificulta sua aplicação nas superfícies dos alimentos (PERLMAN, 1999).

Um creme de amendoim pouco estabilizado ou emulsificado proporciona uma característica sensação de granulação na boca, ao invés de uma sensação bucal cremosa.

Outra característica importante é a perda da espalhabilidade (TOTLANI & CHINNAN, 2007). Cremes de amendoim que são muito firmes não conseguem ser bem espalhados em uma fatia de pão sem que a despedace. Cremosidade e firmeza de massa, por sua vez, são fortemente relacionadas com os estabilizantes que tenham sido escolhidos (SKOGERSON *et al.*, 2007).

O creme de amendoim exibe um comportamento viscoelástico, devido à rede formada entre os sólidos de amendoim e os elementos estruturantes adicionados. Altas quantidades de estruturantes tornam o produto muito viscoso e, desta forma, muito duro para ser espalhado. Francisco *et al.* (2006) mostraram a quase absoluta preferência para o tipo de creme de amendoim mais fluido, porém com corpo mais firme que permita bom espalhamento. Um equilíbrio entre estas duas variáveis proporciona um produto satisfatoriamente espalhável.

Várias pesquisas indicam maneiras de evitar estes problemas no produto final. Misturas de mono, di e triacilgliceróis triessaturados foram também usadas em creme de amendoim para estabilizar produtos contra as perdas de atributos de qualidade (ARYANA *et al.*, 2003). Produtos de óleo de amendoim submetidos à hidrogenação, fracionamento e interesterificação e misturas de gorduras simples, fracionadas e hidrogenadas foram desenvolvidos como estabilizantes para creme de amendoim (GILLS *et al.*, 2000).

Assim, um método eficiente de melhorar a consistência em creme de amendoim é adicionar na formulação do produto uma gordura que seja sólida à temperatura ambiente, que possa manter unidos os sólidos do amendoim com sua fase oleosa para formar uma pasta semi-sólida. As gorduras em geral ajudam também a prover ao creme boa espalhabilidade, face à ampla faixa de temperatura ambiente, com boa fluidez e adesividade, sem romper a massa durante sua aplicação na superfície do alimento (KIM *et al.*, 2008). Tais estabilizantes devem ser adicionados aos produtos nas fases de mistura ou moagem coloidal, quando a temperatura tiver excedido seu ponto de fusão. À medida que a massa esfriar, ela também começa a se cristalizar, formando uma rede com o produto. Para boa estabilidade, é importante que o creme seja embalado em temperatura ambiente, permanecendo nela por não menos que 24 h, para boa têmpera, antes de ser despachado (AGOSTIN & LUSTRE, 2006). Este tempo é adequado para um crescimento adicional de cristais e formação de uma boa rede cristalina. O tipo e a quantidade do estabilizante irão depender da consistência desejada e da sensação do produto na boca durante o consumo (PERLMAN, 1999).

O principal processo usado para melhorar a cremosidade e aumentar a consistência nos cremes espalháveis envolve a incorporação uniforme de pequenas quantidades de gordura dura. Somente quantidade considerável de gordura suficientemente dura e dissolvida no produto consegue assegurar a presença suficiente de cristais na temperatura ambiente para envolver o óleo naturalmente desprendido (TORO-VAZQUEZ *et al.*, 2000). Qualquer proporção acima de 2% de uma gordura “hard fat” deve produzir uma mistura resistente o bastante para minimizar esta perda de cremosidade ocasionada pela exudação da camada de óleo, sob condições normais de armazenamento. A escolha da correta quantidade de gordura dura, acima da mínima quantidade, irá depender do grau de plasticidade desejado. A faixa de

temperatura ambiente em que a mistura é mais provável de ser utilizada também influencia a escolha da gordura “hard fat” mais adequada, assim como a quantidade utilizada na formulação (MAGNE *et al.*, 1953).

Os mecanismos de endurecimento dos cremes descritos acima possuem vínculo forte com a cristalização das misturas, fazendo do conteúdo de sólidos da mistura de gorduras o principal fator que determina a consistência. De fato, de Man (1992) afirmou que o perfil polimórfico do cristal de gordura e a microestrutura da rede de partículas cristalinas também determinam as propriedades mecânicas da gordura.

As gorduras plásticas consistem de suspensões de cristais em óleo líquido. Os triacilgliceróis ocorrem em polimorfos α , β -prima e β , apresentando múltiplos pontos de fusão. O polimorfo α é o menos estável e com o menor ponto de fusão, enquanto os polimorfos β -prima e β são mais estáveis e com maiores pontos de fusão (ARYANA *et al.*, 2003)

As gorduras de alto ponto de fusão na forma β , como as produzidas a partir de óleo de amendoim, cristalizam em forma instável quando resfriadas em creme de amendoim, o que não é benéfico para a estabilidade do creme de amendoim. À medida que os sólidos de gordura se tornam mais volumosos (e, desta forma, mais cristais estáveis são formados), a superfície do creme de amendoim se torna opaca e perde sua aparência brilhante e aderente. O creme de amendoim então se torna menos estável e o óleo livre tende a se exudar (SKOGERSON *et al.*, 2007).

Gorduras com perfil polimórficos β -prima fornecem ao creme de amendoim a desejável superfície espessa e estabilidade sob as mais variadas condições de armazenagem (SKOGERSON *et al.*, 2007).

Como exemplo da influência da presença dos cristais β -prima, o aumento do conteúdo de estearina de palma e a redução do teor de oleína de palma em uma mistura de gorduras aceleram o tempo do início da cristalização (tempo de indução), devido ao efeito dos triacilgliceróis de alto ponto de fusão do componente estearina (JIRASUBKUNAKORN *et al.*, 2007).

As gorduras hidrogenadas têm sido usadas nestas misturas, mas preocupações sobre os efeitos nutricionais negativos dos ácidos graxos *trans* presentes nestas gorduras encorajaram a indústria a desenvolver misturas de gorduras com componentes que contenham baixos teores de ácidos graxos *trans*, ou até mesmo sua ausência (ZHANG *et al.*, 2008).

Dentre os produtos da palma utilizados, fabricantes europeus de creme de amendoim estão usando ao redor de 2% de estearina de palma. Experimentos indicaram que 2,5 % de óleo de palma proporcionam mais de 100 dias de vida de prateleira, sem que o problema de perda de consistência apareça (BERGER *et al.*, 2005).

Kim *et al.* (2008) estudaram a preparação de gorduras plásticas isentas de ácidos graxos *trans* pela mistura de diferentes frações de óleo de palma. Os autores encontraram que o intervalo de plasticidade das estearinas de palma poderia ser ainda mais melhorado pela mistura com oleínas ou outros óleos vegetais. Também Jirasubkunakorn *et al.* (2007) fizeram uso de diferentes frações de óleo de palma no desenvolvimento de gorduras hidrogenadas *low trans*.

Vereecken *et al.* (2009) estudaram diversas misturas de óleos vegetais comumente usados em gorduras modificadas industriais (como, por exemplo, óleo de palma, óleo de palma hidrogenado e óleo de soja) e usualmente empregados em formulações de cremes vegetais de amendoim e milho, aonde compararam suas propriedades físicas como a curva de sólidos e dureza. A microestrutura foi estudada por microscopia de modo a explicar a variabilidade em dureza de amostras contendo os mesmos valores de conteúdo de gordura sólida. Os autores encontraram uma relação logarítmica positiva entre dureza e o conteúdo de gordura sólida

Um ponto interessante no estabelecimento de boa dureza e espalhabilidade de cremes de amendoim é também a relação entre componentes líquidos e sólidos incorporados. Tais cremes foram preparados usando gordura vegetal hidrogenada convencional ou gorduras duras para uso em panificação misturadas com óleos líquidos em determinadas proporções. Os cremes mostraram boa espalhabilidade à temperatura de refrigeração e também melhor conservação e estabilidade na manutenção de suas características a altas temperaturas de armazenagem. As misturas contendo proporções 60/40 e 70/30 de gordura de alto ponto de fusão/óleo de amendoim e de 60/40 de gordura de panificação/óleo de amendoim foram consideradas adequadas para evitar os problemas de perda de consistência e separação de fases. Uma vez cristalizados, os produtos demonstraram boa espalhabilidade e estabilidade (YELLA REDDY *et al.*, 1999).

2. Justificativa

A hidrogenação e interesterificação de óleos e gorduras costumam ser os métodos preferidos para se obter gorduras modificadas mais sólidas com características físico-químicas específicas. Entretanto, novas tendências demonstram tendência em direção do uso de gorduras e óleos menos modificados, por causa do papel prejudicial que os ácidos graxos *trans* têm revelado para a saúde humana. Desta forma, pesquisadores estão propensos a considerar fontes mais naturais de lipídios que tenham sido submetidos a condições de processos mais brandas, de modo a obter produtos gordurosos com características físico-químicas e nutricionais desejadas, porém mais naturais (ZHAO, 2007).

O presente trabalho torna-se importante por prover uma abordagem básica e ao mesmo tempo prática e aprofundada do ponto de vista técnico/científico de um problema real

de mercado que afeta não só um segmento isolado da indústria, mas toda uma parcela de produtos que compartilham compostos gordurosos em sua composição e que podem ter sua estrutura e padrão de aplicação alterados pelas várias características de uso e armazenagem, o que ocasiona perdas em qualidade e em padrão nutricional, com acentuada diminuição do interesse pelo consumidor final, afligindo prejuízos a um importante setor agrícola do país.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O projeto tem por objetivo verificar a possibilidade do emprego de óleo de amendoim, óleo de palma e estearina de palma em formulação de misturas de gorduras mais estáveis e consistentes para produção de creme de amendoim e que se equipare com produtos de padrão de mercado.

3.2 Objetivos Específicos

- Realizar misturas de estearina de palma, óleo de palma e óleo de amendoim em diferentes proporções;
- Avaliar propriedades físicas e químicas das misturas de gorduras e comparar com os padrões estabelecidos pelo mercado e pela literatura;
- Avaliar as interações das misturas de gorduras na consistência, conteúdo de gordura sólida e em atributos de análise térmica, como entalpias totais de cristalização e fusão e ponto de fusão.
- Preparar cremes de amendoim com as misturas de gorduras;
- Proceder análise comparativa da consistência dos cremes preparados a partir das misturas de gorduras com produtos de mercado similares.

4. Material e Métodos

4.1 Material

Foram utilizados os seguintes óleos e gorduras: óleo de palma e estearina de palma, adquiridos da empresa Agropalma S/A; óleo de amendoim, adquirido da empresa Sementes Esperança Indústria Alimentícia Ltda.. Demais ingredientes: pasta de amendoim torrado e farinha de soja torrada, fornecidas pela Inam Indústria de Alimentos Ltda.; açúcar cristal moído, fornecido pela Coopersucar da Usina de Limeira; lecitina de soja Solec N da Solae do Brasil. Os cremes de amendoim comerciais foram produzidos pelas empresas Fugini Indústria de

Alimentos, Superbom Indústria de Alimentos Saudáveis, Alispec S/A Alimentos e Inam Indústria de Alimentos Ltda.

4.2 Métodos

4.2.1 Mistura de gorduras

Para o estudo das interações em misturas binárias e ternárias de estearina de palma, óleo de amendoim e óleo de palma, misturas foram elaboradas misturas em diferentes proporções, de acordo com a Tabela 6. Três misturas representaram os componentes originais, três misturas eram misturas binárias e quatro eram misturas ternárias. O óleo de palma, óleo de amendoim e a estearina de palma foram representados por x_1 , x_2 e x_3 , respectivamente, sendo que $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ ou 100%.

As misturas foram preparadas nas quantidades de 1,0 kg, após fusão completa das matérias-primas à temperatura de 60-70°C sob agitação manual com bastão de vidro para garantir boa homogeneização. Após preparação, foram armazenadas sob resfriamento e ao abrigo da luz.

Tabela 6. Formulação experimental das gorduras individuais de estearina de palma, óleo de amendoim e óleo de palma e suas misturas binárias e ternárias

Amostra	Proporção E (x_3)	Proporção A (x_2)	Proporção P (x_1)
1	0	0	1
2	0	1	0
3	1	0	0
4	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
5	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
6	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0
7	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$
8	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{2}{3}$
9	$\frac{1}{6}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{6}$
10	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$

(E = estearina de palma; A = óleo de amendoim; P = óleo de palma)

Os resultados referentes às misturas foram analisados estatisticamente por regressão múltipla, representada pela seguinte equação(modelo cúbico espacial) (BARROS NETO *et al.*, 2001), utilizando o software Statistica v.10:

$$Y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{123} x_1 x_2 x_3$$

As misturas 8, 9 e 10 foram utilizadas para validação do modelo estatístico. Foram evidenciadas a significância das interações entre os componentes e as alterações decorrentes das misturas (DÍAZ GAMBOA & GIOIELLI, 2003a, 2003b).

4.2.2 Preparação de creme de amendoim experimental

Foram produzidos cremes com as misturas de gorduras, empregando-se a formulação base apresentada na Tabela 7.

Tabela 7. Proporções dos ingredientes utilizados na formulação do creme de amendoim.

Fase gordurosa	(%)	Fase sólida	(%)
Gordura	11,91	Açúcar	39,83
Emulsificante	0,48	Farinha de soja torrada	7,96
Pasta de amendoim	39,83		

As duas fases são preparadas sequencialmente. A fase gordurosa (parte da pasta de amendoim + lecitina) é misturada/aquecida aos poucos em moinho coloidal (Cryma, Metalúrgica Pardo, Buenos Aires, Argentina). Em seguida, outra parte da pasta é incorporada, tendo-se a temperatura acompanhada até se alcançar valor abaixo de 110°C. Com esta mistura ainda quente, ocorre transferência para um misturador/batedor de pás semi-âncoras e fuso helicoidal (CAF mini HN MN 80 40 L, Rio Claro, SP) para propiciar reciclo constante, em funcionamento enquanto a fase gordurosa é incorporada aos poucos. O aquecimento do recipiente do batedor é suficiente para manter a temperatura da massa próxima de 50-55°C, até a fusão completa desta fase. A fase sólida vem a seguir, com a dispersão do mix de pós (constituído pelo açúcar moído e farinha de soja) na fase gordurosa, de maneira bastante lenta para que não se formem grumos na massa. Nesta fase, a temperatura da massa deve ser mantida no mínimo em 45°C, para facilitar a mescla com a fase gordurosa. Após a incorporação de todos os ingredientes (com a devida manutenção do nível de temperatura), a massa é agitada por não menos que 60 min, sendo transferida por bombas de lóbulos para um moinho de três rolos de aço horizontais (Carle Montaneri AX 95, Milão, Itália) para ser refinada até se obter tamanho de partículas em que a areiosidade do açúcar não seja mais sentida em teste de degustação em linha, ou seja, na faixa de 30 – 40 µm. A temperatura da massa resultante dos rolos deve estar entre 40 – 50°C para obtenção do efeito desejado. A massa é coletada por um funil de armazenamento, sendo transferida por bomba de lóbulos para a moega de alimentação da envasadora semi-automática (Delgo DG – 1200, Cotia, SP). O volume produzido foi acondicionado e lacrado em baldes de 4 kg de PEAD branco leitoso grau alimentício (Best Box com inscrição M T, Guarulhos, SP), sanitizados com solução desinfetante

de ácido peracético 0,15% p/p, para estoque intermediário. Sob temperatura ambiente (25 - 30°C) e de acordo com a disponibilidade da envasadeira semi-automática, o creme de amendoim foi embalado em potes de 60g de PP transparente grau alimentício (Poly-Vac pote transparente sem impressão 101-46, Bonsucesso, SP), que receberam selo de alumínio (Delgo TP 90, Cotia, SP) e tampa plástica (Poly-Vac pote transparente sem impressão 101-46, Bonsucesso, SP), devidamente sanitizados por passagem sob luz ultravioleta de linha. Após esta etapa, o produto foi armazenado a 5 ± 1 °C para posterior realização das análises de consistência.

5. Análises

5.1 Acidez

A acidez das amostras foi determinada por via titulométrica, utilizando-se solução de NaOH 0,1 N, segundo as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2008). A análise foi realizada em triplicata e os valores reportados são a média das três análises.

5.2 Índice de peróxido

O índice de peróxido foi determinado em termos de miliequivalentes de oxigênio por quilograma de amostra, segundo a metodologia da AOCS (2009). As amostras foram analisadas em triplicata e os valores reportados são a média das três determinações.

5.3 Comportamentos de cristalização e fusão

As análises calorimétricas dos comportamentos de cristalização e fusão das amostras foram realizadas em Analisador Térmico Perkin-Elmer, modelo DSC 4000, equipado com sistema de resfriamento Intracooler SP. Amostras fundidas (5-7 mg) foram colocadas nos recipientes de alumínio do calorímetro, que foram hermeticamente fechados. Foram utilizados recipientes de alumínio de 50µL (B014-3017) e tampas de alumínio (B014-3003). O instrumento foi calibrado com índio. Um recipiente vazio (o mesmo descrito acima) foi usado como referência.

Foi utilizada a seguinte programação de temperatura, segundo o método Cj 1-94 da AOCS: para as curvas de cristalização, as amostras foram mantidas a 80°C por 10 min, para garantir que todos os núcleos de cristais tenham sido eliminados, resfriadas a -40°C a velocidade de 10°C/min, mantidas a esta temperatura por 30 min; para as curvas de fusão as amostras foram aquecidas de -40°C a 80°C a velocidade de 5°C/min (AOCS, 1999; GRIMALDI *et al.*, 2001; METIN & HARTEL, 1998; KALNIN *et al.*, 2005). Os termogramas foram analisados quanto ao ponto de fusão, correspondente ao último pico da curva de fusão e entalpias totais de cristalização e fusão (RIBEIRO *et al.*, 2009a; 2009b). As amostras foram analisadas em triplicata. O tratamento de dados foi realizado pelo software Pyris.

5.4 Conteúdo de gordura sólida

O conteúdo de gordura sólida em função da temperatura foi calculado através das áreas parciais dos picos de fusão na curva de aquecimento do DSC (MENARD & SICHINA, 2000; CASSEL, 2001).

5.5 Composição em ácidos graxos

Os ácidos graxos foram transformados em ésteres metílicos segundo a metodologia de Hartman & Lago (1973). A análise foi realizada em cromatógrafo a gás Varian GC, modelo 430 GC, equipado com injetor automático, detector de ionização de chama e “Varian’s Galaxie Chromatography Software”. Foi utilizada coluna capilar de sílica fundida SP-2560 (Supelco, USA), com 100 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno e contendo 0,2 µm de polietilenoglicol dentro da coluna. As condições foram: injeção split, razão de 50:1; temperatura da coluna: 140 °C por 5 min, programada até 240 °C numa razão de 4 °C/min; gás de arraste: hélio, em pressão isobárica de 37 psi; velocidade linear de 20 cm/s; gás *make-up*: hélio a 29 mL/min; temperatura do injetor: 250 °C; temperatura do detector: 250 °C. A composição qualitativa foi determinada por comparação dos tempos de retenção dos picos com os respectivos padrões de ácidos graxos. A composição quantitativa foi realizada por normalização de área, sendo expressa como porcentagem em massa, de acordo com o método oficial AOCS Ce 1-62 (AOCS, 1997). Todas as amostras foram analisadas em triplicata e os valores apresentados correspondem às médias destes valores.

5.6 Índice de iodo

O índice de iodo foi calculado a partir da composição em ácidos graxos, segundo as normas da American Oil Chemists’ Society (AOCS, 2004), método Cd 1c-85. O resultado é expresso em g de iodo/100g de gordura. A equação utilizada foi a seguinte: Índice de iodo = (% ácido octadecenóico x 0,860) + (% ácido octadecadienóico x 1,732) + (% ácido octadecatrienóico x 2,616).

5.7 Composição em triacilgliceróis

A composição em classes de triacilgliceróis quanto ao seu grau de saturação foi calculada a partir das composições do óleo de palma, óleo de amendoim e estearina de palma constantes da literatura (GUNSTONE & HARWOOD, 2007), utilizando o método 1,3 – random, 2- random, para óleos e gorduras naturais, com as seguintes fórmulas:

$$C_{1,3} = \{3.(\%AG \text{ no TAG}) - (\%AG \text{ na posição } sn-2)\}/2$$

$$\% SSS = (\%S1).(\%S2).(\%S3)/10000$$

$$\% SUS = (\%S1).(\%U2).(\%S3)/10000$$

$$\% SSU = 2.(\%S1).(\%S2).(\%U3)/10000$$

$$\% USU = (\%U1).(\%S2).(\%U3)/10000$$

$$\% UUS = 2.(\%U1).(\%U2).(\%S3)/10000$$

$$\% UUU = (\%U1).(\%U2).(\%U3)/10000$$

A partir dos resultados obtidos destas fórmulas, fez-se a média ponderada para obter a composição em triacilgliceróis das misturas.

5.8 Consistência

As amostras de gorduras e de cremes foram aquecidas à temperatura de 60-70°C em forno de microondas para a completa fusão dos cristais, sendo acondicionadas em béqueres de 100 mL. O condicionamento foi efetuado por 24 h em geladeira comum (5-8°C), em seguida por 24 h em estufa com temperatura controlada (faixa de 5 - 35°C ± 0,5°C). A análise de consistência foi efetuada por teste de penetração com cone acrílico de ângulo 45°, em analisador de textura TA-XT2 (Stable Micro System, Surrey, UK). Os dados foram analisados em programa Texture Expert (DÍAZ GAMBOA & GIOIELLI, 2003a, 2003b).

Os testes foram conduzidos nas seguintes condições: Determinação da força em compressão; Distância: 10,0 mm; Velocidade: 2,0 mm/s; Tempo: 5s; Triplicata.

Para realizar a conversão dos dados de penetração em um parâmetro independente do peso e do tipo de cone, foi utilizada a equação proposta por Haighton (1959), para o cálculo do "yield value":

$$C = K.W/p^{1,6}$$

Onde:

C = "yield value", em gf/cm²

K = fator que depende do ângulo do cone (para ângulo de 45°, K é igual a 4.700)

W = peso total do sistema, em gf (para penetrômetro de cone)

p = profundidade de penetração (mm/10)

Considerando as condições dos testes de compressão realizados com o analisador de textura, a equação assume a seguinte forma:

$$C = 4700.W/100^{1,6}$$

Onde:

C = "yield value", em gf/cm²

W = força em compressão, em gf, para tempo = 5s.

6. Resultados e discussão

6.1 Parâmetros de qualidade das misturas de gorduras

A Tabela 8 apresenta os parâmetros de qualidade do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas.

Tabela 8. Parâmetros de qualidade referentes ao grau de conservação do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas

Misturas	Fração E	Fração A	Fração P	Índice de peróxido (meq O ₂ /kg óleo)	Acidez (ácido oléico %)
1	0	0	1	0,1±0,0	0,1±0,05
2	0	1	0	1,5±0,1	0,1±0,05
3	1	0	0	0,1±0,5	0,1±0,05
4	½	0	½	0,5±0,0	0,3±0,05
5	0	½	½	0,5±0,1	0,1±0,05
6	½	½	0	0,5±0,2	0,3±0,05
7	⅓	⅓	⅓	0,8±0,0	0,2±0,05
8	1/6	1/6	⅔	0,8±0,0	0,2±0,05
9	1/6	⅔	1/6	0,9±0,0	0,3±0,05
10	⅔	1/6	1/6	0,5±0,1	0,2±0,05

Valores são as médias ± SD de três replicatas (E = estearina de palma; A = óleo de amendoim; P = óleo de palma)

Segundo GEE (2007) a quantidade de ácidos graxos livres deve ser de no máximo 0,1 g ácido palmítico/100g (ou 0,2 % ácido oléico/100g) para produtos ricos em oleína e 0,2 g ácido palmítico/100g (ou 0,4 % ácido oléico/100g) para produtos ricos em estearina de palma. A legislação brasileira, através da Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (BRASIL, 2005), estabelece que a acidez máxima em ácido oléico (% p/p) para óleos ou gorduras refinados, exceto azeite de dendê, deve ser de 0,3%. Na prática, os óleos e gorduras refinados apresentam normalmente acidez inferior a 0,1%. Portanto, os resultados obtidos para a acidez estiveram de acordo com a legislação e a literatura.

Os valores de índice de peróxido obtidos para óleo de palma, estearina de palma e óleo de amendoim foram baixos, indicando que as amostras estavam em estado adequado de conservação. De acordo com o CODEX (2005), o valor máximo para o índice de peróxido de óleos virgens deve ser de 15 meq O₂/kg óleo, enquanto que o valor máximo para o índice de peróxido de óleo de amendoim deve ser de 2,5 meq O₂/kg óleo. Para a legislação brasileira (BRASIL, 2005), óleos e gorduras refinados devem possuir no máximo 10 meq O₂/kg.

6.2 Composição em ácidos graxos

Os resultados da composição em ácidos graxos para óleo de amendoim, óleo de palma e estearina de palma, obtidos por cromatografia gasosa, estão apresentados na Tabela 9.

As composições da estearina de palma, óleo de amendoim e óleo de palma estão de acordo com os resultados da norma oficial consultada (CODEX, 2005).

Das observações feitas, os ácidos graxos saturados do óleo de palma e estearina de palma constituem cerca de 50 e 58%, respectivamente, sendo predominante o ácido palmítico. Por outro lado, o óleo de amendoim apresenta maior quantidade de ácidos graxos insaturados (cerca de 80%), sendo que os ácidos graxos monoinsaturados estão em maior proporção (cerca de 70%).

A plasticidade de gorduras é influenciada pela presença do ácido palmítico, também responsável pela cristalização na forma β -prima, essencial na produção de margarinas e cremes espalháveis à base de sementes oleaginosas (YELLA REDDY, 1999), justificando a utilização do óleo de palma e estearina de palma na formulação de produtos análogos, como o creme de amendoim ou de avelã.

O creme de amendoim estabilizado com óleo de palma possui capacidade de retenção de óleo maior que os cremes não estabilizados. Isto confirma o potencial superior de estabilização reportado por Woodroof (1983), que verificou que o teor de 2 – 2,5% de óleo de palma é efetivo para estabilizar a manteiga de amendoim a 21–24°C por até um ano de vida de prateleira. O alto conteúdo de ácido palmítico e ácido esteárico no óleo de palma (ROSSELL, 1973) possibilita a formação de cristais de β -prima, que são menores que os de configuração β (WEISS, 1983). A maior área superficial dos cristais menores resulta em retenção de grandes quantidades de óleo líquido na rede cristalina da gordura (ARYANA *et al.*, 2003).

A incorporação de 50% de estearina de palma ao óleo de amendoim, assim como 50% de óleo de palma ao mesmo, aumentou o nível de ácidos graxos saturados em cerca de 20%. O aumento de 40% de óleo de amendoim nas misturas ternárias formadas por óleo de amendoim, óleo de palma e estearina de palma, resultou em aumento de 20% no nível de ácidos graxos insaturados e dentre eles, 15% no nível de monoinsaturados.

Tabela 9. Composição em ácidos graxos, índice de iodo, porcentagem de SFA ou AGS(ácidos graxos saturados), porcentagem de USFA ou AGI(ácidos graxos insaturados), porcentagem de MUFA ou AGMI(ácidos graxos monoinsaturados) e porcentagem de PUFA ou AGPI(ácidos graxos poliinsaturados)do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas.

Ácidos graxos ^a (g/100g)	1 (óleo de palma)	2 (óleo de amendoim)	3 (estearina de palma)	4 (½ estearina e ½ óleo de palma)	5(½ óleo de palma e ½ óleo de amendoim)	6(½ óleo de palma e ½ óleo de amendoim)	7(⅓ óleo de palma, ⅓ óleo de amendoim e ⅓ estearina de palma)	8(1/6 óleo de palma, 1/6 óleo de amendoim e ⅔ estearina de palma)	9(1/6 óleo de palma, ⅔ óleo de amendoim e 1/6estearina de palma)	10(⅔ óleo de palma, 1/6 óleo de amendoim e 1/6 estearina de palma)
12:0	0,30±0,00	0,00±0,00	0,39±0,01	0,35±0,00	0,18±0,00	0,22±0,00	0,24±0,00	0,28±0,01	0,15±0,00	0,30±0,00
14:0	0,87±0,01	0,00±0,00	0,89±0,01	0,88±0,01	0,47±0,01	0,47±0,00	0,61±0,01	0,75±0,01	0,33±0,01	0,75±0,01
16:0	42,50±0,04	8,28±0,01	52,01±0,02	47,85±0,02	26,13±0,03	30,00±0,01	34,55±0,01	39,33±0,01	21,66±0,01	42,49±0,32
16:1	0,11±0,04	0,06±0,00	0,11±0,00	0,10±0,00	0,09±0,00	0,11±0,00	0,10±0,01	0,10±0,00	0,09±0,01	0,11±0,00
18:0	4,79±0,02	2,67±0,01	5,40±0,01	5,15±0,01	3,83±0,00	4,07±0,00	4,35±0,00	4,62±0,00	3,55±0,01	4,84±0,02
18:1	41,90±0,03	68,27±0,01	35,41±0,01	39,21±0,02	55,70±0,03	52,51±0,02	49,20±0,00	45,72±0,01	59,00±0,02	42,79±0,30
18:2	9,20±0,01	14,90±0,01	5,79±0,00	6,11±0,00	10,29±0,00	9,24±0,00	8,56±0,00	7,82±0,01	10,90±0,02	7,30±0,64
20:0	0,17±0,00	1,47±0,01	0,00±0,00	0,16±0,00	0,88±0,00	0,89±0,01	0,65±0,01	0,40±0,00	1,12±0,01	0,41±0,01
20:1n9	0,17±0,01	0,68±0,02	0,00±0,00	0,13±0,00	0,40±0,02	0,38±0,02	0,31±0,01	0,25±0,00	0,47±0,01	0,21±0,01
22:0	0,00±0,00	2,38±0,01	0,00±0,00	0,03±0,01	1,26±0,00	1,31±0,00	0,89±0,01	0,44±0,01	1,70±0,01	0,50±0,00
II ^b	51,96	84,52	40,47	44,31	65,72	61,17	57,13	52,87	69,62	49,44
AGS ^c	48,96	16,08	58,69	54,45	33,52	37,76	41,85	46,11	29,53	49,60
AGI ^d	51,37	83,92	41,31	45,55	66,48	62,24	58,15	53,89	70,47	50,40
AGMI ^e	42,18	69,01	35,52	39,44	56,20	53,00	49,60	46,06	59,57	43,11
AGPI ^f	9,20	14,90	5,79	6,11	10,29	9,24	8,56	7,82	10,90	7,30

Média ± desvio padrão; ^bII, índice de iodo (g iodo/100g); ^cAGS, Ácido graxo saturado; ^dAGI, Ácido graxo insaturado; ^eAGMI, Ácido graxo monoinsaturado; ^fAGPI, Ácido graxo polinsaturado

A Tabela 10 é apresentada com o objetivo de comparar os valores experimentais da composição em ácidos graxos das misturas com os valores calculados por média ponderada a partir dos seus componentes. As proporções dos ácidos graxos calculadas para as misturas estão muito próximas das obtidas experimentalmente, o que confirma que as proporções esperadas das misturas foram realmente obtidas.

Tabela 10. Composição calculada em ácidos graxos de misturas binárias e ternárias de óleo de palma, óleo de amendoim e estearina de palma

Ácidos graxos (g/100g)	Misturas						
	4(½ estearina e ½ óleo de palma)	5(½ óleo de palma e ½ óleo de amendoim)	6(½ óleo de palma e ½ óleo de amendoim)	7(⅓ óleo de palma, ⅓ óleo de amendoim e ⅓ estearina de palma)	8(1/6 óleo de palma, 1/6 óleo de amendoim e ⅔ estearina de palma)	9(1/6 óleo de palma, ⅓ óleo de amendoim e 1/6estearina de palma)	10(⅔ óleo de palma, 1/6 óleo de amendoim e 1/6 estearina de palma)
12:0	0,35	0,15	0,20	0,23	0,26	0,11	0,31
14:0	0,88	0,44	0,45	0,59	0,64	0,28	0,73
16:0	47,25	25,39	30,15	34,26	37,70	20,59	42,45
16:1	0,11	0,09	0,09	0,09	0,10	0,07	0,07
18:0	5,10	3,73	4,40	4,29	4,45	3,39	4,76
18:1	38,65	55,09	51,84	48,53	44,24	57,43	41,25
18:2	7,50	12,05	10,35	9,96	9,38	12,23	7,68
20:0	0,09	0,82	0,74	0,55	0,35	1,00	0,26
20:1n9	0,09	0,43	0,34	0,28	0,22	0,48	0,14
22:0	0,00	1,19	1,19	0,79	0,38	1,57	0,38
24:0	0,00	0,64	0,64	0,43	0,20	0,84	0,20

6.3 Índice de iodo

O índice de iodo é um parâmetro de identidade na análise de gorduras e está relacionado com o grau de insaturação dos ácidos graxos (SONNTAG, 2005). Os valores obtidos experimentalmente para o índice de iodo do óleo de palma, amendoim e estearina de palma (presentes na Tabela 9) estão em conformidade com os valores encontrados na literatura, conforme pode-se observar na Tabela 1, sendo que também acompanham fielmente o perfil dos aumentos e diminuições do grau de insaturação da estearina de palma, óleo de palma e óleo de amendoim, bem como de suas proporções nas misturas.

6.4 Composição em triacilgliceróis

A composição em triacilgliceróis dos óleos e gorduras é responsável pela maior parte das propriedades físicas que afetam a aplicação do alimento, como fusão na boca e textura (BESSLER & ORTHOEFER, 1983). Por isso, as corretas identificação e quantificação dos triacilgliceróis são necessárias para o entendimento das propriedades físicas, como o ponto de fusão, conteúdo de gordura sólida e consistência (SILVA *et al.*, 2009). Contudo, a identificação de triacilgliceróis é um difícil processo, no qual o número de possíveis formas estruturais é muito grande comparado ao número de ácidos graxos presentes (RIBEIRO *et al.*, 2007).

Para formular produtos, as propriedades físicas de uma gordura são mais facilmente interpretadas quando triacilgliceróis são designados pelo seu grau de saturação: trissaturados (S_3), dissaturados-monoin saturados (S_2U), monossaturados-diinsaturados (SU_2) e tri-insaturados (U_3), ao invés de considerar cada espécie de triacilglicerol (NEFF, BYRDWELLI, LIST, 2001).

Nos triacilgliceróis, os ácidos graxos insaturados foram representados pela letra U e os saturados pela letra S. A Figura 1 apresenta a composição em classes dos triacilgliceróis do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas.

Figura 1. Classes dos triacilgliceróis do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas. SSS, trissaturados; SSU, dissaturados-monoin saturados; SUU, diinsaturados-monossaturados; UUU, tri-insaturados (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

O óleo de palma apresenta 35% de diinsaturados-monossaturados, 48% de monoinsaturados-dissaturados, 7% de tri-insaturados e 10% de trissaturados. O óleo de amendoim apresenta 36% de diinsaturados-monossaturados, 4% de monoinsaturados-dissaturados, 60% de tri-insaturados e 0% de trissaturados (O'BRIEN, 2005). A estearina de palma apresenta maiores quantidades de triacilgliceróis trissaturados (31%) e dissaturados-monoinsaturados (45%) e menores teores de monossaturados-diinsaturados (21%) e tri-insaturados (3%) (BRAIPSON-DANTHINE & GIBON, 2007).

As composições em triacilgliceróis das misturas representam uma combinação linear dos componentes e foram calculadas pelas proporções das misturas, conforme metodologia mencionada no item materiais e métodos. As amostras contendo alto teor de óleo de palma e estearina de palma são associadas com maior teor de SSS e declínio progressivo das outras classes de triacilgliceróis. Misturas com 50% de estearina de palma apresentaram em torno de 28% de triacilgliceróis SSU. Misturas contendo mais de 30% de óleo de amendoim mostraram maior teor de triacilgliceróis UUU.

As propriedades funcionais de margarinas e produtos gordurosos podem ser relacionadas aos triacilgliceróis componentes da fase gordurosa, que são responsáveis pelas características relacionadas com a fusão na boca e textura. Os trissaturados, com pontos de fusão 54-65 °C, e alguns dissaturados-monoinsaturados, com pontos de fusão 27-42 °C, são os responsáveis pela estrutura do produto. Estes últimos também são importantes para as propriedades orais próximo à temperatura corporal. Os monossaturados-diinsaturados, com pontos de fusão 1-23 °C são importantes para as propriedades orais e estão relacionados ao desempenho à temperatura ambiente. Os tri-insaturados, com pontos de fusão -14 a 1 °C, são importantes para a maciez do produto (BESSLER & ORTHOEFER, 1983; WIEDERMANN, 1978).

6.5 Consistência

A consistência é um fator crítico na determinação da funcionalidade de margarinas, *shortenings* e produtos gordurosos, pois estes produtos precisam ter boas propriedades de espalhabilidade sob refrigeração e não liberar óleo quando expostos à temperatura ambiente (CHIU & GIOIELLI, 2002a,b).

Esta propriedade pode ser considerada como um aspecto funcional das gorduras plásticas, que são misturas de cristais de gordura sólida e óleo líquido, e que suportam determinados níveis de tensões antes de se deformarem. Os cristais de gordura formam uma rede tridimensional, que comunica plasticidade ao material (DEMAN, 1983).

A Tabela 11 e Figura 2 apresentam a consistência das misturas em temperaturas de 5 a 35°C, com intervalos de 5°C.

Pode-se observar que a consistência diminui com o aumento da temperatura, que provoca a fusão gradual dos cristais e consequentemente a destruição da rede cristalina (DEMAN, 1983).

Nenhuma das misturas apresentou consistência considerável (acima de 100 gf/cm², vide Tabela 11) em temperatura superior a 35°C, com exceção da estearina de palma. O valor zero de consistência representa fisicamente um produto com consistência muito baixa, de modo que o equipamento não é capaz de medir a força para a deformação. Estes produtos geralmente se apresentam como um fluido

viscoso. Não foi possível determinar a consistência da mistura 2, pois o óleo de amendoim é líquido às temperaturas em que foi analisado.

Tabela 11. Consistência (gf/cm^2) de óleo de palma(P), óleo de amendoim(A), estearina de palma(E) e suas misturas binárias e ternárias

Mistura	Fração E	Fração A	Fração P	5	10	15	20	25	30	35
1	0	0	1	2402,38 $\pm$ 13,10	1990,97 $\pm$ 4,08	986,63 $\pm$ 6,32	270,91 $\pm$ 1,61	21,09 $\pm$ 0,78	17,76 $\pm$ 2,24	0,00 $\pm$ 0,00
2	0	1	0	0,00 $\pm$ 0,00	0,00 $\pm$ 0,00	0,00 $\pm$ 0,00	0,00 $\pm$ 0,00	0,00 $\pm$ 0,00	0,00 $\pm$ 0,00	0,00 $\pm$ 0,00
3	1	0	0	6823,55 $\pm$ 2,84	5703,94 $\pm$ 7,66	3787,70 $\pm$ 17,9	1894,77 $\pm$ 4,14	1080,02 $\pm$ 3,21	412,9 $\pm$ 9,12	167,21 $\pm$ 1,83
4	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	4433,20 $\pm$ 10,00	3630,03 $\pm$ 7,68	1945,97 $\pm$ 6,76	393,71 $\pm$ 1,84	319,50 $\pm$ 9,21	159,55 $\pm$ 1,34	19,59 $\pm$ 0,27
5	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	430,93 $\pm$ 2,52	109,89 $\pm$ 0,95	18,02 $\pm$ 1,39	14,76 $\pm$ 2,55	0,00 $\pm$ 0,00	0,00 $\pm$ 0,00	0,00 $\pm$ 0,00
6	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	577,79 $\pm$ 7,17	301,91 $\pm$ 2,62	63,62 $\pm$ 0,22	54,18 $\pm$ 2,01	20,52 $\pm$ 1,97	24,65 $\pm$ 1,35	0,00 $\pm$ 0,00
7	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	1120,00 $\pm$ 8,75	521,24 $\pm$ 2,08	213,54 $\pm$ 2,40	65,24 $\pm$ 1,29	35,74 $\pm$ 3,65	20,82 $\pm$ 0,87	0,00 $\pm$ 0,00
8	1/6	1/6	$\frac{2}{3}$	3885,71 $\pm$ 4,83	1033,90 $\pm$ 2,67	569,66 $\pm$ 3,53	156,78 $\pm$ 11,76	37,99 $\pm$ 1,61	15,57 $\pm$ 0,32	0,00 $\pm$ 0,00
9	1/6	$\frac{2}{3}$	1/6	200,49 $\pm$ 1,67	19,69 $\pm$ 1,07	16,57 $\pm$ 0,35	14,55 $\pm$ 1,08	0,00 $\pm$ 0,00	0,00 $\pm$ 0,00	0,00 $\pm$ 0,00
10	$\frac{2}{3}$	1/6	1/6	5135,37 $\pm$ 3,68	1854,08 $\pm$ 3,25	1221,99 $\pm$ 2,02	119,69 $\pm$ 1,53	115,90 $\pm$ 7,54	110,68 $\pm$ 0,22	18,79 $\pm$ 2,48

Média $\pm$ desvio padrão

Figura 2 Consistência do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10).

D'AGOSTINI *et al.* (2000) determinaram a consistência de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média. Os autores afirmaram que o óleo de palma nas temperaturas de 5, 10 e 15 °C é considerado muito duro. A 25 °C é mais espalhável e a 30 °C já se encontra muito macia, com fluidez. Estes resultados são semelhantes ao encontrados neste estudo para o óleo de palma.

A estearina de palma apresentou consistência acima de 35 °C, em virtude de seu elevado teor em ácidos graxos saturados. Os ácidos graxos *saturados* de cadeia longa influenciam fortemente o conteúdo de gordura sólida e a consistência dos lipídios, devido ao seu elevado ponto de fusão, que varia de 63 a 70 °C (CHIU & GIOIELLI, 2002a,b).

De acordo com SKOGERSON (2007) o efeito de óleos e gorduras na maciez de produtos gordurosos e de panificação é relevante. Em produtos como as margarinas e *shortenings*, por exemplo, a consistência é um parâmetro muito importante, pois estes produtos precisam ter boas propriedades de espalhabilidade sob refrigeração e não liberar óleos (separação) quando expostos à temperatura ambiente (DEMAN *et al.*, 1995).

Os resultados mostraram que a adição de óleo de amendoim provocou diminuição na consistência de todas as misturas pelo fato de ser um óleo líquido e assim provocar a diluição da rede cristalina do óleo de palma e da estearina de palma. A adição de apenas 16% de óleo de amendoim já provocou grande queda na consistência da mistura, o que é devido a uma rede cristalina estruturalmente mais frágil (GILLS & RESURRECCION, 2000a,b).

Entre 5 e 10 °C, apenas uma pequena diminuição na consistência foi observada no óleo de palma e estearina de palma, indicando que as amostras poderiam acomodar uma proporção maior de óleo, sem perder a integridade estrutural (RODRIGUES *et al.*, 2007; DEMAN, 1983). Por outro lado, de 10 a 25 °C uma nítida diminuição da consistência foi notada. Isto tem sido previamente interpretado como uma rede estruturalmente mais fraca (ROUSSEAU, HILL, MARANGONI, 1996).

As gorduras podem ser classificadas quanto à sua espalhabilidade em função de sua consistência ou seu “yield value”, segundo HAIGHTON (1959), como apresentado na Tabela 12. Uma gordura pode ser considerada espalhável na faixa entre 100 e 1000 gf/cm², mas os valores ideais de “yield value” estão compreendidos na faixa de 200 a 800 gf/cm² (SIMÕES, GIOIELLI, OLIVEIRA, 1997).

Tabela 12. Classificação de produtos gordurosos segundo o “yield value”

Classificação	“Yield value” (gf/cm ²)
Muito macia, quase fluida	< 50
Muito macia, não espalhável	50 - 100
Macia, já é espalhável	100 - 200
Plástica e espalhável	200 - 800
Dura, satisfatoriamente espalhável	800 - 1000
Muito dura, limite de espalhabilidade	1000 - 1500
Muito dura	> 1500

Fonte: HAIGHTON (1959)

Todavia, principalmente em temperaturas mais baixas (5 e 10°C), mesmo que exista presença das citadas hardfats nas misturas com maior presença de óleo de amendoim, não ocorreram altos valores de consistência. Esta observação o que pode ser devido à presença considerável dos ácidos graxos insaturados do óleo de amendoim (ARYANA *et al.*, 2003).

Na Tabela 13 e Figura 3 é apresentada a correlação entre o teor de ácidos graxos saturados das amostras e a consistência entre 10 e 25°C. Observa-se que a consistência apresentou tendência de aumentar exponencialmente com o aumento dos ácidos graxos saturados, sendo este efeito consideravelmente maior quando a proporção de ácidos graxos saturados está entre 45-50% (10 e 15°C) e entre 55-60% (20 e 25°C), quando as amostras podem ser consideradas muito duras (valores de consistência acima de 1000 gf/cm²). Portanto, a presença de óleo de palma e estearina de palma contribui, de modo considerável, para a consistência, em função de seus elevados teores de ácidos graxos saturados, especialmente o ácido palmítico. Portanto, para que as misturas apresentem consistência plástica, entre 200 e 800 gf/cm² (HAIGHTON, 1959), sob temperatura de refrigeração (10°C), o teor de ácidos graxos saturados deve estar entre 35 e 45%. Para que as misturas sejam plásticas à temperatura ambiente (25°C), o conteúdo de ácidos graxos saturados deve estar entre 50 e 55%. As duas condições acima citadas foram observadas.

Portanto, para que as misturas apresentem consistência plástica, entre 200 e 800 gf/cm² (HAIGHTON, 1959) sob temperatura de refrigeração (10°C), o teor de ácidos graxos saturados deve estar entre 35 e 45%. Para que as misturas sejam plásticas à temperatura ambiente (25°C), o conteúdo de ácidos graxos saturados deve estar entre 50 e 55%.

Na Figura 3, observa-se leve e passageira inflexão e retomada de crescimento nas curvas da consistência a 10°C e 20°C, possivelmente devido rearranjo cristalino em que houve maior acomodação de óleo, levando a uma rede brevemente enfraquecida, conforme comentado por ROUSSEAU, HILL, MARANGONI, 1996.

Tabela 13. Consistência em diversas temperaturas em função do teor de ácidos graxos saturados do óleo de palma, estearina de palma, óleo de amendoim e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Misturas	Ácidos graxos saturados (%)	Consistência (gf/cm ²) à			
		10°C	15°C	20°C	25°C
2	16,08	0	0	0	0
9	29,53	19,69	16,57	14,55	0
5	33,52	109,89	18,02	14,76	0
6	37,76	301,91	63,62	54,18	20,52
7	41,85	521,24	213,54	65,24	35,74
8	46,11	1033,90	569,66	156,78	37,99
1	48,96	1990,97	986,63	270,91	21,09
10	49,60	1854,08	1221,99	119,69	115,90
4	54,45	3630,03	1945,97	393,71	319,50
3	58,69	5703,94	3787,70	1894,77	1080,02

Figura 3. Correlação entre consistência e o teor de ácidos graxos saturados do óleo de palma, estearina de palma, óleo de amendoim e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Na Tabela 14 e Figura 4 é apresentada a correlação entre o teor da somatória de triacilgliceróis trissaturados e dissaturados-monoin saturados das amostras e a consistência entre 10 e 25°C, uma vez que estes triacilgliceróis são mais significativos para influenciar a consistência. Observa-se que a consistência apresentou tendência de aumentar com o aumento da somatória destes triacilgliceróis, sendo este efeito consideravelmente maior quando o a proporção de SSS + SSU está entre 55-60% (10 e 15°C) e entre 70-75% (20 e 25°C), quando as amostras podem ser consideradas muito duras (valores de consistência acima de 1000 gf/cm²). Portanto, a presença de óleo de palma e estearina de palma contribui de modo considerável para a consistência, em função de seus elevados teores de SSS + SSU. Portanto, para que as misturas apresentem consistência plástica, entre 200 e 800 gf/cm² (HAIGHTON, 1959), sob temperatura de refrigeração (10°C), o teor de SSS + SSU deve estar entre 40 e 50%. Para que as misturas sejam plásticas à temperatura ambiente (25°C), o conteúdo de SSS + SSU deve estar entre 65 e 75%. Sotero Solis *et al.* (2001) encontraram relação linear entre o teor de SSS + SSU e o ponto de fusão e o conteúdo de gordura sólida a 20°C de misturas interesterificadas de óleo de castanha do Brasil e gordura parcialmente hidrogenada de castanha do Brasil. Na Figura 4, observa-se uma leve e passageira inflexão e retomada de crescimento nas curvas da consistência a 10°C e 20°C, possivelmente devido a efeito de recristalização.

Tabela 14. Consistência em diversas temperaturas em função da somatória do teor de triacilgliceróis trissaturados e dissaturados-monoin saturados do óleo de palma, estearina de palma, óleo de amendoim e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

misturas	SSS + SSU (%)	Consistência (gf/cm ²) a			
		10°C	15°C	20°C	25°C
2	3,6	0	0	0	0
9	30,9	109,89	18,02	14,76	0
5	31,7	19,69	16,57	14,55	0
6	40,8	301,91	63,62	54,18	20,52
7	46,9	521,24	213,54	65,24	35,74
8	52,3	1033,90	569,66	156,78	37,99
1	58,2	1990,97	986,63	270,91	21,09
10	61,5	1854,08	1221,99	119,69	115,90
4	68,1	3630,03	1945,97	393,71	319,50
3	78,0	5703,94	3787,70	1894,77	1080,02

Figura 4. Correlação entre consistência e a somatória do teor de triacilgliceróis trissaturados e dissaturados-monoin saturados do óleo de palma, estearina de palma, óleo de amendoim e suas misturas em diferentes temperaturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10) (S – saturado; U – insaturado)

A tendência de comportamento com a diminuição da consistência em função da temperatura pode ser explicada pela estrutura da rede cristalina das gorduras, que pode cristalizar em diferentes formas polimórficas, dependendo do tratamento térmico a que são submetidas, ou simplesmente da temperatura de cristalização (SIMÕES & GIOIELLI, 1999a).

Assim sendo, do ponto de vista exclusivo da consistência, à temperatura de refrigeração doméstica (5-10°C), as misturas 7 e 8 seriam as mais adequadas para o preparo de um creme espalhável que precisasse ser estocado em geladeira, após ser aberto. No entanto, à temperatura ambiente (20-30°C), as misturas 1, 4, 8 e 10 seriam as mais adequadas para o preparo de um creme espalhável que fique fora de geladeira, após ser aberto, como é o caso em várias localidades do Brasil. Porém, existem outros fatores que influenciariam na escolha da mistura ideal, como conteúdo de gordura sólida, método de resfriamento, tratamento térmico após o resfriamento, tempo e grau de trabalho mecânico, tamanho e forma dos cristais (estrutura cristalina) e estado de emulsão (SIMÕES & GIOIELLI, 1999b).

A Tabela 15 apresenta os coeficientes de regressão múltipla para a consistência do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas.

A consistência foi dependente do óleo de palma, da estearina de palma, e das interações negativas entre óleo de palma e estearina de palma, entre óleo de amendoim e estearina de palma e entre óleo de amendoim e óleo de palma ($p < 0,05$). Mesmo à temperatura de 35°C, a consistência ainda

se mostrou alta para a estearina de palma e para as misturas binárias que a continham. Para todas as misturas as interações foram negativas, caracterizando incompatibilidade entre as gorduras no estado sólido por efeito eutético, em função de diferenças de composição e formas polimórficas. Ressalta-se a interação eutética entre estearina de palma e óleo de palma, mesmo sendo as duas gorduras provenientes da mesma fonte lipídica. Soares *et al.* (2009) também observaram o efeito eutético em misturas de estearina de palma e oleína de palma. O óleo de amendoim, pelo fato de ser líquido, não contribuiu para a consistência em nenhuma temperatura. As interações ternárias também não foram significativas.

Tabela 15. Coeficientes de regressão múltipla para a consistência do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas ($p \leq 0,05$). (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Temperatura (°C)	Coeficientes							
	^a β_1	^b β_2	^c β_3	^d β_{12}	^e β_{13}	^f β_{23}	^g β_{123}	^h r^2
5	2422,5	0,0	6846,6	-3478,7	-1092,0	-11710,9	0,0	0,99
10	2019,6	0,0	5731,5	-4113,5	-1435,3	-10769,6	0,0	0,99
15	997,3	0,0	3798,6	-2114,2	-1978,2	-7526,4	0,0	0,99
20	264,1	0,0	1887,0	-343,1	-2618,4	-3434,7	0,0	0,99
25	20,7	0,0	1081,1	-33,7	-916,1	-2067,3	0,0	0,99
30	18,6	0,0	414,7	-52,9	-242,2	-749,4	0,0	0,99
35	0,0	0,0	166,1	0,0	-241,2	-320,1	0,0	0,99

^a β_1 , óleo de palma; ^b β_2 , óleo de amendoim; ^c β_3 , estearina de palma; ^d β_{12} , interação entre óleo de palma e óleo de amendoim ; ^e β_{13} , interação entre óleo de palma e estearina de palma; ^f β_{23} , interação entre óleo de amendoim e estearina de palma; ^g β_{123} , interação entre óleo de palma, óleo de amendoim e estearina de palma; ^h r^2 , coeficiente de determinação.

O modelo estatístico de superfície de resposta para a consistência está representado na Figura 5, por meio de diagrama triangular, onde são indicadas as curvas de nível (linhas ligando pontos de resposta de igual valor). Os três vértices correspondem às respostas do óleo de palma, óleo de amendoim e estearina de palma. Os pontos sobre os lados do triângulo equilátero representam os resultados das misturas binárias. Na região interna encontram-se as respostas referentes às misturas ternárias. Para a determinação da proporção dos componentes de qualquer ponto interno, devem ser traçadas retas paralelas aos três lados e a proporção de cada componente é lida nos lados do triângulo, no cruzamento das respectivas paralelas opostas a cada vértice. O ajuste do modelo foi considerado significativo, em função dos altos valores para o coeficiente de determinação.

Embora em alguns casos os valores previstos pelo modelo para as amostras de validação (8, 9 e 10) tenham sido muito próximos aos experimentais, em outros casos os desvios foram grandes. Portanto, o modelo de regressão múltipla não pode ser considerado preditivo para a consistência. Para melhorar a capacidade de previsão do modelo, pode-se propor o aumento do número de pontos experimentais, uma vez que neste trabalho foram usados apenas 7 pontos experimentais. Entretanto, outros autores verificaram que o mesmo modelo com 7 pontos experimentais foi considerado preditivo para a consistência (SOARES *et al.*, 2012; CHIU *et al.*, 2008).

Os diagramas triangulares permitem encontrar uma mistura ótima ou escolher entre misturas alternativas, dependendo de considerações econômicas ou de outra ordem, como disponibilidade das matérias-primas. Quando a propriedade tomada como resposta define um modelo perfeito de mistura, as linhas nos diagramas triangulares são retas paralelas e equidistantes, para mesmos intervalos de variação. Neste caso, a propriedade é proporcional à quantidade de cada componente da mistura (SIKORSKI, 2003).

O efeito eutético pode ser claramente visualizado pelas depressões das curvas dos diagramas triangulares de consistência a partir de 15 °C (Figura 6) até 35°C (Figura 10), que correspondem às típicas temperaturas de manipulação e uso do creme de amendoim entre os consumidores. Quanto mais pronunciado o efeito eutético, mais baixa a consistência, em função da incompatibilidade entre gorduras no estado sólido, que retarda a cristalização (SIKORSKI, 2003).

Figura 5. Diagrama triangular de consistência (gf/cm²) a 10°C de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Figura 6. Diagrama triangular de consistência (gf/cm²) a 15°C de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Figura 7. Diagrama triangular de consistência (gf/cm²) a 20°C de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Figura 8. Diagrama triangular de consistência (gf/cm²) a 25°C de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Figura 9. Diagrama triangular de consistência (gf/cm²) a 30°C de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Figura 10. Diagrama triangular de consistência (gf/cm^2) a 35°C de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Foram observados resultados de melhora de consistência quando foram utilizados diferentes tipos de gorduras. Estas, ao serem aplicadas nas formulações dos cremes de amendoim, também demonstraram melhora de consistência nos cremes.

Um método eficiente de melhorar a textura em creme de amendoim é adicionar na formulação do produto uma gordura ou mistura de gorduras que sejam sólidas à temperatura ambiente e possam manter unidos os sólidos do amendoim com sua fase oleosa para formar uma pasta semi-sólida. Estas gorduras em geral ajudam também a prover ao creme boa espalhabilidade, sem romper a massa durante sua aplicação na superfície do alimento. Tais estabilizantes de textura devem ser adicionados aos produtos nas fases de mistura ou moagem coloidal, quando a temperatura tiver excedido seu ponto de fusão. À medida que a massa esfria, ela também começa a se cristalizar, formando uma rede com o produto. O tipo e a quantidade do estabilizante dependem da consistência desejada e da sensação de textura do produto na boca durante o consumo (PERLMAN, 1999).

Magne *et al.* (1953) observaram que o principal processo usado para superar potenciais problemas de perda de consistência e separação de fases envolve a incorporação uniforme de pequenas quantidades de gordura dura. Qualquer proporção acima de 2,0% de uma gordura de alto ponto de fusão produz uma mistura resistente o bastante para minimizar a perda de cremosidade ocasionada pela exudação do óleo, sob condições normais de armazenamento. A escolha da adequada quantidade de “hardfat” depende do grau de plasticidade desejado. A faixa de temperatura ambiente em que a mistura é mais provável de ser utilizada também influencia a escolha da gordura dura mais adequada, assim como da quantidade utilizada na formulação.

A Tabela 16 e a Figura 11 apresentam a consistência em função da temperatura dos cremes de amendoim.

Observa-se que a consistência dos cremes diminui com o aumento da temperatura, que provoca a fusão gradual dos cristais de gordura e conseqüentemente a destruição da rede cristalina (DEMAN, 1983). Nenhum dos cremes apresentou consistência zero a 25°C, como foi o caso de algumas misturas de gorduras, uma vez que os cremes contam com ingredientes não gordurosos que interagem fornecendo algum tipo de consistência baseada em proteínas e carboidratos.

Tabela 16. Consistência de cremes de amendoim de acordo com a composição de suas frações gordurosas

Amostra				Consistência (gf/cm ²)				
				Temperatura (°C)				
	Fração E	Fração A	Fração P	5	10	15	20	25
1	0	0	1	205,26±10,97	103,51±6,68	57,93±2,30	46,22±3,65	19,25±2,48
2	0	1	0	81,426±5,25	71,50±3,02	63,92±5,73	35,24±1,93	17,06±1,98
3	1	0	0	516,41±2,48	254,84±10,58	145,88±7,64	59,26±1,38	46,27±2,21
4	½	0	½	301,63±7,08	240,63±1,20	136,93±4,48	77,58±5,31	41,23±7,52
5	0	½	½	123,93±1,67	54,37±4,98	49,09±2,85	33,20±1,37	20,10±1,13
6	½	½	0	260,98±3,13	91,01±5,33	75,21±1,78	43,52±4,35	24,02±4,44
7	⅓	⅓	⅓	365,79±10,56	160,89±9,71	81,34±0,81	46,81±5,90	30,77±3,67
8	1/6	1/6	⅔	1178,55±1,97	644,62±3,76	371,40±1,10	97,91±4,17	23,71±1,38
9	1/6	⅔	1/6	502,75±1,75	289,58±1,24	153,72±1,35	46,58±3,62	33,28±2,79
10	⅔	1/6	1/6	909,94±1,70	436,78±3,02	278,44±1,04	57,65±2,06	51,46±7,74

Média ± desvio padrão; Valores são as médias ± SD de três replicatas (E = estearina de palma; A = óleo de amendoim; P = óleo de palma)

Figura 11. Consistência de cremes de amendoim de acordo com a composição de suas frações gordurosas

Yeh *et al.* (2002) observaram que a dureza, adesividade e consistência de cremes de amendoim formulados com ingredientes protéicos e com açúcares decrescem à medida que a temperatura de armazenamento do produto aumenta.

Os maiores valores de consistência ocorreram nos produtos que contavam com alta presença de gorduras mais duras e com elevado teor de ácidos graxos saturados, como o óleo de palma e estearina de palma. Estes resultados reforçam como a estrutura cristalina da gordura usada como estabilizante é importante (SKOGERSON *et al.*, 2007).

Comparativamente com dados de referência já comentados para valores de consistência ou seu “yield value” (HAIGHTON, 1959), pode-se situar que os cremes produzidos com as gorduras duras também corresponderiam a um desempenho satisfatório de consistência na faixa de temperatura estudada.

A adição de óleo de amendoim provocou diminuição na consistência de todos os cremes, pelo fato de ser um óleo líquido, com alto perfil insaturado e assim diluir a rede cristalina do óleo de palma e da estearina de palma. A adição de apenas 16% de óleo de amendoim já desestabiliza a consistência dos cremes produzidos, o que é devido a uma rede cristalina estruturalmente frágil (GILLS & RESURRECCION, 2000a,b).

Os mecanismos de desempenho da consistência possuem forte vínculo com o mecanismo de cristalização das gorduras, tornando o conteúdo de gordura sólida, o perfil polimórfico dos cristais e a microestrutura da rede cristalina, os fatores determinantes para as propriedades mecânicas do produto. A composição lipídica e as condições de cristalização influenciam a microestrutura, o comportamento dos cristais e suas interações. Com os cristais β -prima (da gordura de palma), que são finos e menores, pode-se estabilizar mais ar e mais compostos líquidos que com os cristais β , que são maiores, em menor quantidade e largos (JIRASUBKUNAKORN *et al.*, 2007).

Assim sendo, do ponto de vista exclusivo da consistência, à temperatura de refrigeração doméstica (5-10°C), os cremes de amendoim produzidos com as misturas 3, 4, 8, 9 e 10 seriam os mais adequados caso precisassem ser estocados em geladeira após serem abertos. No entanto, à temperatura ambiente de consumo (15-20°C), os cremes de amendoim produzidos com as misturas 4, 8 e 10 seriam os mais adequados para armazenamento fora de geladeira, após serem abertos, como é o caso em várias localidades do Brasil.

A Tabela 17 apresenta os coeficientes de regressão múltipla para a consistência dos cremes de amendoim produzidos com óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas, em diversas temperaturas.

Tabela 17. Coeficientes de regressão múltipla para a consistência do creme de amendoim elaborado com óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas ($p < 0,05$)

Temperatura (°C)	Coeficientes							
	^a β_1	^b β_2	^c β_3	^d β_{12}	^e β_{13}	^f β_{23}	^g β_{123}	^h r^2
5	195,0	71,3	506,2	126,4	-32,6	52,8	0,0	0,89
10	100,9	68,9	252,3	-81,9	296,4	-237,9	0,0	0,97
15	58,2	64,3	146,2	-54,2	133,3	-125,6	0,0	0,99
20	46,6	35,7	59,7	-38,5	91,0	-23,3	0,0	0,98
25	19,1	16,9	46,1	10,5	36,3	-27,8	0,0	0,99

^a β_1 , óleo de palma; ^b β_2 , óleo de amendoim; ^c β_3 , estearina de palma; ^d β_{12} , interação entre óleo de palma e óleo de amendoim ; ^e β_{13} , interação entre óleo de palma e estearina de palma; ^f β_{23} , interação entre óleo de amendoim e estearina de palma; ^g β_{123} , interação entre óleo de palma, óleo de amendoim e estearina de palma; ^h r^2 , coeficiente de determinação.

De modo geral, a consistência do creme de amendoim foi dependente do óleo de palma, do óleo de amendoim e da estearina de palma, de interações negativas entre óleo de palma e óleo de amendoim e entre óleo de amendoim e estearina de palma e de interações positivas entre óleo de palma e estearina de palma. As interações negativas caracterizam incompatibilidade entre as gorduras no estado sólido por efeito monotético entre gordura sólida e óleo líquido, em função de diferenças de composição e formas polimórficas. As interações ternárias não foram significativas.

O modelo estatístico de superfície de resposta para a consistência dos cremes está representado na série compreendida pelas Figuras 12 - 16, por meio de diagramas triangulares, onde são indicadas as curvas de nível (linhas ligando pontos de resposta de igual valor). Os três vértices correspondem às respostas do creme com óleo de palma, óleo de amendoim e estearina de palma. Os pontos sobre os lados do triângulo equilátero representam os resultados das misturas binárias. Na região interna encontram-se as respostas referentes às misturas ternárias. Para a determinação da proporção dos componentes de qualquer ponto interno, devem ser traçadas retas paralelas aos três lados e a proporção de cada componente é lida nos lados do triângulo, no cruzamento das respectivas paralelas opostas a cada vértice. O ajuste do modelo foi considerado significativo, em função dos altos valores para o coeficiente de determinação.

As amostras 8, 9 e 10 foram usadas para validar o modelo obtido por regressão múltipla. A 25°C, para valores de consistência de creme menores que 97,9 gf/cm² os erros foram menores que 7,9%. A 20°C, para valores de consistência de creme menores que 51,5 gf/cm² os erros foram menores que 9,5%. A 15°C, para valores de consistência de creme menores que 371,4 gf/cm² os erros foram menores que 1,4%. A 10°C, para valores de consistência de creme menores que 644,6 gf/cm² os erros foram menores que 3,2%. A 5°C, para valores de consistência de creme menores que 1178,6 gf/cm² os erros foram menores que 2,0%. Estes percentuais confirmam que os modelos também podem ser considerados preditivos.

Os diagramas triangulares permitem encontrar uma mistura ótima ou escolher entre misturas alternativas, dependendo de considerações econômicas ou de outra ordem, como disponibilidade das matérias-primas. Quando a propriedade tomada como resposta define um modelo perfeito de mistura, as linhas nos diagramas triangulares são retas paralelas e equidistantes, para mesmos intervalos de variação. Neste caso, a propriedade é proporcional à quantidade de cada componente da mistura. O efeito monotético pode ser claramente visualizado pelas depressões das curvas dos diagramas triangulares de consistência (Figuras 12 a 16), que correspondem às típicas temperaturas de manipulação e uso do creme de amendoim entre os consumidores. Quanto mais pronunciado o efeito eutético, mais baixa a consistência, em função da incompatibilidade entre gorduras no estado sólido, que retarda a cristalização (SIKORSKI, 2003).

Figura 12. Diagrama triangular de consistência (gf/cm²) a 5°C de creme de amendoim com óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Figura 13. Diagrama triangular de consistência (gf/cm²) a 10°C de creme de amendoim com óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Figura 14. Diagrama triangular de consistência (gf/cm²) a 15°C de creme de amendoim com óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Figura 15. Diagrama triangular de consistência (gf/cm²) a 20°C de creme de amendoim com óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Figura 16. Diagrama triangular de consistência (gf/cm²) a 25°C de creme de amendoim com óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Como forma de se estabelecer um comparativo de consistência dos cremes elaborados com as misturas de óleo de palma, óleo de amendoim e estearina de palma, com referenciais de consistência de cremes comerciais, que são padrões de *benchmark* e largamente consumidos no mercado brasileiro, alguns produtos de marcas conhecidas foram avaliados.

As amostras comerciais, numeradas de 1 a 6, são originárias de cremes de amendoim adocicados, cujos ingredientes e informações nutricionais estão descritos nas Tabelas 18 e 19, respectivamente.

Tabela 18. Ingredientes dos cremes de amendoim comerciais

Amostra	Ingredientes
1	Pasta de amendoim, óleo vegetal, açúcar, mel (4%), sal, vitaminas e sais minerais
2	Açúcar, óleos e gorduras vegetais, soro de leite em pó, cacau em pó, pasta de amendoim, leite desnatado em pó e lecitina de soja
3	Pasta de amendoim torrado, óleo vegetal, açúcar, mel, vitaminas e sais minerais
4	Pasta de amendoim torrado, mel, óleo vegetal, açúcar e sal
5	Pasta de amendoim torrado (90%), farinha de soja torrada, açúcar, sal, estearina de palma e mono-diglicerídeos
6	Açúcar, pasta de amendoim, água, leite em pó, amido modificado, gordura vegetal, cacau em pó e pectina cítrica.

Tabela 19. Informação nutricional de cremes de amendoim comerciais

Amostra	Proteínas	Carboidratos	Quantidade (g) por porção de 20g (uma colher de sopa)		
			Gorduras totais	Gorduras saturadas	Fibra alimentar
1	2,8	5,9	10,0	1,9	0,9
2	0,8	13,0	6,4	1,2	0
3	2,7	5,5	10,0	1,9	0,9
4	2,5	6,9	8,4	1,5	0,6
5	5,3	5,9	10,1	1,9	2,2
6	1,2	11,0	1,7	0,3	0,0

Dados de composição das amostras 1 – 6 estão na Tabela 18.

A Tabela 20 apresenta a consistência dos cremes de amendoim comerciais a 15 e 20°C.

Tabela 20. Consistência de cremes de amendoim comerciais(Dados de composição das amostras 1 – 6 estão na Tabela 18.

Amostra	Consistência (gf/cm ²)	
	Temperatura (°C)	
	15	20
1	268,23±5,32	88,83±3,20
2	106,62±3,22	95,80±5,65
3	262,94±3,159	53,87±2,17
4	1254,91±1,28	313,17±1,19
5	315,35±4,049	144,45±1,59
6	185,81±1,09	36,76±2,19

Para os cremes comerciais, pode-se também observar que a consistência diminui com o aumento da temperatura, que provoca a fusão gradual dos cristais e consequentemente a destruição da rede cristalina (DEMAN, 1983). Woodroof (2003) relatou que a maior parte das marcas atuais contém em sua formulação, entre outros ingredientes, gordura vegetal hidrogenada para estabilização e para prevenir separação de óleo e melhorar a consistência e alto teor de açúcar para prevenir a deterioração e aumentar o teor de sólidos, além de enriquecer o sabor original do produto.

Uma gordura, ou seu creme composto, pode ser considerado espalhável na faixa entre 100 e 1000 gf/cm², mas os valores ideais de “yield value” estão compreendidos na faixa de 200 a 800 gf/cm² (SIMÕES, GIOIELLI, OLIVEIRA, 1997).

Do ponto de vista exclusivo da consistência, à temperatura de refrigeração doméstica (até 15 °C), os cremes de amendoim produzidos com as misturas 3, 4, 8, 9 e 10 seriam as mais adequados para apresentarem consistência espalhável quando estocado em geladeira, após ser aberto. Estes cremes

acompanharam o comportamento observado nos cremes comerciais das amostras 1, 3 e 5, os quais refletem o padrão desejado de consistência e espalhabilidade que os consumidores procuram encontrar. No entanto, à temperatura ambiente de consumo (20-25°C), os cremes de amendoim produzidos com as misturas 4, 8 e 10 seriam os mais adequados para consistência espalhável fora de geladeira, após ser aberto, como é o caso em várias localidades do Brasil. Nesta faixa de temperatura, os cremes comerciais das amostras 1, 3 e 5 apresentaram similar consistência. Deste modo, os cremes de amendoim produzidos com as misturas 4, 8 e 10 (com teores de óleo de palma e de estearina nunca abaixo de 50% na composição da mistura de gorduras) atendem a expectativa de consistência e espalhabilidade procuradas e identificadas nos cremes comerciais das amostras 1, 3 e 5, além de corresponder ao padrão previsão por Haighton (1959).

6.6 Conteúdo de gordura sólida

A Tabela 21 e a Figura 17 apresentam os resultados de conteúdo de gordura sólida das misturas em função da temperatura. Para algumas amostras, especialmente na presença de estearina de palma, é evidente o aumento no conteúdo de gordura sólida na faixa de 0-20°C, em função da recristalização ocorrida durante o rápido aquecimento no calorímetro.

O conteúdo de gordura sólida é um dos fatores determinantes da textura de gorduras plásticas. Geralmente, a curva de sólidos de uma gordura é responsável por muitas das características dos cremes vegetais, incluindo aparência geral, facilidade de envase, propriedades sensoriais (liberação de aroma, endurecimento, espessamento), facilidade de espalhamento e separação de óleo. Por exemplo, o conteúdo de gordura sólida a 20°C determina a tendência para a liberação de óleo, devendo ser maior que 10% para evitar este problema (LAIA *et al.*, 2000).

O conteúdo de gordura sólida do óleo de palma o posiciona como um componente importante nas formulações dos cremes espalháveis, enquanto a estearina é usada como ingrediente duro (BERGER *et al.*, 2005).

Braipson-Danthine e Deroanne (2007) estudaram diversas misturas de óleos vegetais comumente usados em gorduras modificadas industriais (como, por exemplo, óleo de palma, óleo de palma hidrogenado e óleo de soja) e compararam suas propriedades físicas como a curva de sólidos e dureza. A microestrutura foi também estudada, de modo a explicar a variabilidade da dureza de amostras contendo os mesmos valores de conteúdo de gordura sólida. Os autores encontraram uma relação logarítma positiva entre dureza e o conteúdo de gordura sólida.

WIEDERMANN (1978) reportou que o óleo de palma apresenta propriedade de cristalização mais lenta, que resulta no endurecimento estrutural do produto final. No entanto, este óleo também tem tendência de recristalização, o que pode resultar em prejuízo à textura.

Tabela 21. Conteúdo de gordura sólida - CGS (%) de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas binárias e ternárias (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Mistura	Temperatura (°C)																
	-35	-30	-25	-20	-15	-10	-5	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
1	100	99,98	99,6	97,36	92,68	85,54	73,14	56,27	42,44	45,5	46,9	35,15	23,63	13,85	4	0	0
2	100	100	98,75	94,19	67,19	28,57	5,34	0,61	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	100	100	99,64	97,76	94,84	90,54	83,14	73,12	64,57	63,19	76,41	78,56	66,4	53,78	40,74	25,21	5,72
4	100	99,99	99,5	97,02	92,57	86,66	75,2	61,3	51,77	56,28	66,74	59,64	46,46	34,29	21,84	6,18	0,27
5	100	100	99,5	96,93	88,25	74,17	57,67	30,79	31,42	27,45	19,7	13,46	8,29	3,45	0	0	0
6	100	100	99,9	97,63	89,21	76,6	61,36	43,06	46	50,72	43,15	35,37	27,96	20,75	12,5	0,99	0
7	100	100	99,6	96,92	89,66	78,96	66,81	50,21	47,26	54,17	46,38	36,56	27,56	19,16	10,17	0,17	0
8	100	100	99,67	97,41	91,82	83,22	70,82	58,25	44,61	51,23	50,38	38,82	27,84	18,17	8,39	0,01	0
9	100	100	99,65	96,85	85,91	67,36	38,87	25,68	27,89	25,53	19,91	14,92	10,44	5,93	0,45	0	0
10	100	100	99,67	96,91	90,55	81,86	71,09	62,92	53,12	64,24	67,92	57,18	46,14	35,33	23,81	8,36	0,57

Figura 17. Conteúdo de gordura sólida de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

A Tabela 21 apresenta os dados percentuais do conteúdo de gordura sólida das amostras individuais e das misturas binárias e ternárias em função da temperatura. Com o aumento da temperatura, os valores do conteúdo de gordura sólida tenderam a diminuir pela aproximação das gorduras do estado líquido.

O conteúdo de gordura sólida entre 4 e 10°C determina a facilidade do espalhamento de um produto gorduroso em temperatura de refrigeração. Um teor de sólidos não superior a 32% à temperatura de 10°C é imprescindível para garantir espalhabilidade ideal à temperatura de refrigeração. Logo, o teor de sólidos a 20 e 22°C permite determinar a estabilidade do produto e sua resistência contra o efeito da separação de fases dos óleos. Portanto, o teor ideal não deve ser menor que 10%. O conteúdo de gordura sólida entre 35 e 37°C determina as propriedades de aroma e maciez dos produtos gordurosos na boca (LIDA & ALI, 1998).

O óleo de palma e, principalmente, a estearina de palma, apresentaram conteúdo de gordura sólida à temperatura de 10°C bastante superior a 32%, indicando que não possuem espalhabilidade ideal à temperatura de refrigeração, o mesmo ocorrendo com as amostras n° 4, 7, 8 e 10. Desta forma, uma alternativa viável para tornar estas misturas espalháveis seria misturá-las com outros óleos. As misturas 5 e 9 apresentaram conteúdo de gordura sólida inferior a 32%, na temperatura de refrigeração, sendo exemplos de melhoria da espalhabilidade dos óleos de palma e da estearina de palma pela mistura com óleos mais líquidos em diferentes proporções. À temperatura de 20°C, todas as amostras apresentaram conteúdo de gordura sólida superior a 10%, especialmente as amostras com maiores teores de óleo de palma e estearina de palma, com bom padrão de espalhabilidade aliado à resistência

considerável à separação de fases durante o armazenamento e distribuição. À temperatura de 35°C, a estearina de palma e as misturas 4 e 10 podem ser consideradas como determinantes das propriedades sensoriais como aroma e maciez dos produtos gordurosos na boca, propriedades importantes em chocolates e cremes de amendoim. O óleo de amendoim e as misturas 5 e 9 encontravam-se líquidas a esta temperatura. Esta faixa de temperatura é particularmente interessante, pois é o padrão de aplicabilidade de gorduras e emulsões gordurosas para produtos panificados e confeitados fornecíveis, que precisam ser mantidos quentes para serem consumidos.

Assim sendo, do ponto de vista exclusivo da consistência e de conteúdo de gordura sólida, à temperatura de refrigeração doméstica (5-10°C), as misturas 7 e 8 seriam as mais interessantes para o preparo de um creme espalhável que precisasse ser estocado em geladeira, após aberto. No entanto, à temperatura ambiente (20-30°C), as misturas 1, 4, 8 e 10 seriam as com maior potencial para o preparo de um creme espalhável que fique fora de geladeira, após aberto, como é o caso em várias localidades do Brasil.

Em alguns sistemas contendo gorduras, é desejável a presença de moderado teor de sólidos (40-55%) a fim de se propiciar uma estrutura cristalina adequada a alimentos gordurosos, como por exemplo, cremes vegetais e chocolates à temperatura ambiente, e com baixos teores de sólidos em altas temperaturas, de modo a propiciar fácil fusão na boca (WOERFEL, 1995).

A Tabela 22 apresenta os coeficientes de regressão múltipla para o conteúdo de gordura sólida das misturas de óleo de palma, óleo de amendoim e estearina de palma.

Tabela 22. Coeficientes de regressão múltipla para o conteúdo de gordura sólida do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas ($p < 0,05$). (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Temperatura (°C)	Coeficientes							
	$^a\beta_1$	$^b\beta_2$	$^c\beta_3$	$^d\beta_{12}$	$^e\beta_{13}$	$^f\beta_{23}$	$^g\beta_{123}$	$^h r^2$
-25	99,61	98,75	99,64	1,11	-0,67	2,63	0,0	0,99
-20	97,39	94,22	97,79	3,90	-2,90	5,91	0,0	0,99
-15	92,82	67,33	94,98	30,42	-7,63	29,88	0,0	0,99
-10	85,79	28,82	90,78	63,48	-13,05	63,12	0,0	0,99
-5	73,26	5,45	83,25	71,36	-14,16	66,09	0,0	0,99
0	55,97	0,0	72,83	15,16	0,0	30,69	0,0	0,99
5	42,33	0,0	64,47	42,78	-4,88	56,89	0,0	0,99
10	45,06	0,0	63,76	27,25	14,37	83,13	0,0	0,98
15	46,76	0,0	76,27	-12,22	23,14	22,59	0,0	0,99
20	35,11	0,0	78,52	-15,72	11,87	-14,89	0,0	0,99
25	23,59	0,0	66,36	-13,50	6,36	-20,35	0,0	0,99
30	13,82	0,0	53,76	-13,42	2,38	-24,08	0,0	0,99
35	4,02	0,0	40,76	-8,47	-2,61	-31,97	0,0	0,99
40	0,0	0,0	25,23	0,0	-26,12	-46,88	0,0	0,99
45	0,0	0,0	5,69	0,0	-9,69	-10,75	0,0	0,99
50	0,0	0,0	0,19	0,0	-0,36	-0,36	0,0	0,96

$^a\beta_1$, óleo de palma; $^b\beta_2$, óleo de amendoim; $^c\beta_3$, estearina de palma; $^d\beta_{12}$, interação entre óleo de palma e óleo de amendoim ; $^e\beta_{13}$, interação entre óleo de palma e estearina de palma; $^f\beta_{23}$, interação entre óleo de amendoim e estearina de palma; $^g\beta_{123}$, interação entre óleo de palma, óleo de amendoim e estearina de palma; $^h r^2$, coeficiente de determinação.

O conteúdo de gordura sólida foi dependente do óleo de palma e da estearina de palma desde -25 até 35°C; do óleo de amendoim de -25 até -5°C e das interações entre óleo de palma e estearina de palma, entre óleo de amendoim e estearina de palma e entre óleo de amendoim e óleo de palma ($p \leq 0,05$). Acima de 35°C, somente houve dependência da estearina de palma e das misturas em que ela participava ($p \leq 0,05$). Os coeficientes das interações binárias entre amendoim/palma e amendoim/estearina a partir de 15°C foram negativos, caracterizando um efeito antagônico, típico das interações eutéticas entre gorduras ($p \leq 0,05$). As interações ternárias não foram significativas.

O nível de significância encontrado para os modelos foi $> 99\%$. Pela Tabela 22 pode ser observado que a variação das respostas ($R^2 = 0,96-0,99$) pode ser explicada pelas regressões múltiplas, indicando excelente ajuste do modelo aos dados experimentais.

Os modelos estatísticos do conteúdo de gordura sólida a diferentes temperaturas estão representados nas Figuras 18 a 23, em diagramas triangulares, onde são indicadas as curvas de nível (linhas ligando pontos de resposta de igual valor).

O efeito eutético pode ser claramente visualizado pelas depressões nas curvas dos diagramas de conteúdo de gordura sólida a 10°C (Figura 18), havendo uma linearização das curvas a partir das temperaturas de 15°C (Figura 19) até 35°C (Figura 23), que correspondem às típicas temperaturas de manipulação e uso do creme de amendoim entre os consumidores, mostrando que todos os compostos e suas interações binárias contribuem de forma significativa para os mecanismos de comportamento de conteúdo de gordura sólida das misturas obtidas ($p \leq 0,05$), sugerindo um empacotamento das redes cristalinas dos triacilgliceróis.

As amostras 8, 9 e 10 foram usadas para validar o modelo obtido por regressão múltipla. Para valores de conteúdo de gordura sólida maiores que 30%, os erros foram menores que 10%. Este percentual confirma que o modelo pode também ser considerado preditivo.

Figura 18. Diagrama triangular de conteúdo de gordura sólida a 10°C de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Figura 19. Diagrama triangular de conteúdo de gordura sólida a 15°C de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Figura 20. Diagrama triangular de conteúdo de gordura sólida a 20°C de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Figura 21. Diagrama triangular de conteúdo de gordura sólida a 25°C de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Figura 22. Diagrama triangular de conteúdo de gordura sólida a 30°C de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Figura 23. Diagrama triangular de conteúdo de gordura sólida a 35°C de óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Tabela 23. Correlação entre conteúdo de gordura sólida e consistência do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Temperatura(°C)	M1(óleo de palma)		M2(óleo de amendoim)		M3(estearina de palma)		M4(½ estearina e ½ óleo de palma)		M5(½ óleo de palma e ½ óleo de amendoim)	
	consistência	CGS	consistência	CGS	consistência	CGS	consistência	CGS	consistência	CGS
5	2402,38	42,44	0	0	6823,55	64,57	4433,2	51,77	430,93	31,42
10	1990,97	45,5	0	0	5703,94	63,19	3630,03	56,28	109,89	27,45
15	986,63	46,9	0	0	3787,7	76,41	1945,97	66,74	18,02	19,7
20	270,91	35,15	0	0	1894,77	78,56	393,71	59,64	14,76	13,46
25	21,09	23,63	0	0	1080,02	66,4	319,5	46,46	0	8,29
30	17,76	13,85	0	0	412,9	53,78	159,55	34,29	0	3,45
35	0	4	0	0	167,21	40,74	19,59	21,84	0	0

Tabela 24 Correlação entre conteúdo de gordura sólida e consistência do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Temperatura(°C)	M6 (½ óleo de palma e ½ óleo de amendoim)		M7 (⅓ óleo de palma, ⅓ óleo de amendoim e ⅓ estearina de palma)		M8 (1/6 óleo de palma, 1/6 óleo de amendoim e ⅔ estearina de palma)		M9 (1/6 óleo de palma, ⅔ óleo de amendoim e 1/6estearina de palma)		M10 (⅔ óleo de palma, 1/6 óleo de amendoim e 1/6 estearina de palma)	
	consistência	CGS	consistência	CGS	consistência	CGS	consistência	CGS	consistência	CGS
5	577,79	46	1120	47,26	3885,71	44,61	200,49	27,89	5135,37	53,12
10	301,91	50,72	521,24	54,17	1033,9	51,23	19,69	25,53	1854,08	64,24
15	63,62	43,15	213,54	46,38	569,66	50,38	16,57	19,91	1221,99	67,92
20	54,18	35,37	65,24	36,56	156,78	38,82	14,55	14,92	119,9	57,18
25	20,52	27,96	35,74	27,56	37,99	27,84	0	10,44	115,9	46,14
30	24,65	20,75	20,82	19,16	15,57	18,17	0	5,93	110,68	35,33
35	0	12,5	0	10,17	0	8,39	0	0,45	18,79	23,81

Nas Tabelas 23 e 24, observa-se a recristalização como um aumento consistente do conteúdo de gordura sólida nas faixas de temperatura entre 10 e 20°C. Em paralelo, acompanhando os dados de correlação presentes nos gráficos entre as Figuras 24 e 32, foram menos significativas as correlações entre conteúdo de gordura sólida e consistência para as amostras que demonstram maior intensidade de recristalização (sobretudo as que apresentam estearina de palma). Nas amostras em que a presença do óleo de amendoim é preponderante, o efeito da recristalização é atenuado, melhorando a correlação entre o conteúdo de gordura sólida e a consistência.

Figura 24. Correlação entre conteúdo de gordura sólida e a consistência da gordura de palma (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Figura 25. Correlação entre conteúdo de gordura sólida e a consistência da estearina de palma (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Figura 26. Correlação entre conteúdo de gordura sólida e a consistência da mistura de gordura de palma e estearina de palma (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Figura 27. Correlação entre conteúdo de gordura sólida e a consistência da mistura de gordura de palma e óleo de amendoim (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Figura 28. Correlação entre conteúdo de gordura sólida e a consistência da mistura de estearina de palma e óleo de amendoim (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Figura 29. Correlação entre conteúdo de gordura sólida e a consistência da mistura de estearina de palma, óleo de amendoim e gordura de palma (33,3% de cada) (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Figura 30. Correlação entre conteúdo de gordura sólida e a consistência da mistura de estearina de palma, óleo de amendoim e gordura de palma (66,6%) (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Figura 31. Correlação entre conteúdo de gordura sólida e a consistência da mistura de estearina de palma, óleo de amendoim (66,6%) e gordura de palma (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Figura 32. Correlação entre conteúdo de gordura sólida e a consistência da mistura de estearina de palma (66,6%), óleo de amendoim e gordura de palma (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

6.7 Comportamentos de cristalização e fusão

Óleos e gorduras comestíveis são compostos de cadeias longas que possuem propriedades específicas de importância em processamentos industriais. Para a investigação de óleos e gorduras à temperatura entre -100 a 80°C muitos diferentes comportamentos técnicos têm sido observados. Os mais importantes aspectos das propriedades físicas dos óleos e gorduras estão relacionados às mudanças de fase sólido-líquido e líquido-sólido, ou seja, fusão e cristalização. A cristalização de óleos líquidos resulta em contração de volume e liberação de calor (exotérmico). A fusão da gordura resulta em expansão de volume e absorção de calor (endotérmico) (TAN & CHE MAN, 2002; KIM *et al.*, 2008).

O calorímetro diferencial de varredura (DSC) é eminentemente adequado para determinação destas propriedades físicas. O DSC é a técnica pela qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, termicamente inerte, enquanto a substância e a referência são submetidas a uma programação controlada de temperatura (GIOLITO & IONASHIRO, 1988). Essa técnica permite avaliar as variações de entalpia de uma substância durante um processo de aquecimento ou resfriamento. A palavra “diferencial” enfatiza as medidas que envolvem tanto a substância quanto o material de referência termicamente estável. Por ter alta sensibilidade, o DSC possibilita obter e acompanhar dados quantitativos quanto a alterações físicas e químicas de uma amostra, como mudanças de estado (cristalização, fusão e ebulição), transições de fase (mudanças na estrutura cristalina) ou reações químicas de desidratação, decomposição, oxidação e polimerização (MATOS *et al.*, 2009).

Figura 33. Eventos de cristalização do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Figura 34. Eventos de fusão do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

As curvas de cristalização e fusão das amostras 1 – 10 estão expostas nas Figuras 33 e 34, respectivamente. Geralmente, nas curvas de fusão das amostras de óleos, gorduras e suas misturas existem aspectos complexos não facilmente interpretados, como picos e depressões, que acabam ficando por vezes muito próximos. No entanto, estas circunstâncias refletem a natureza complexa das interações de triacilgliceróis e ácidos graxos nas amostras, assim como a possibilidade de recristalização (TAN & CHE MAN, 2000; RESHMA *et al.*, 2008).

As amostras mostraram largas faixas de cristalização (-50,7°C a 23,5°C) e fusão (-12,5°C a 48,6°C).

Os TAGs altamente saturados (SSS) fundem a temperaturas mais altas que os TAGs altamente insaturados (UUU), com os TAGs dissaturados-monoinsaturados (SSU) e monossaturados-diinsaturados (SUU) fundindo entre estes dois extremos (TAN & CHE MAN, 2000).

Foram avaliadas as somatórias totais das entalpias de cristalização e fusão (neste caso, descontando o efeito da recristalização), assim como o último pico de fusão (considerado como o ponto de fusão) (NASSU & GONÇALVES, 1999). Observando-se o perfil dos termogramas e as temperaturas de cristalização e fusão das amostras, nota-se que há formação de picos distintos, característicos de cada amostra.

A curva de cristalização do óleo de palma apresentou dois picos exotérmicos distintos. O pico de temperatura mais alta (aproximadamente 16°C) corresponde à cristalização da fração estearina, de TAGs mais saturados, enquanto que o pico de temperatura mais baixa (aproximadamente 1°C) corresponde à cristalização da fração oleína, de TAGs mais insaturados (JEYARANI & YELLA REDDY, 2003).

A curva de cristalização da estearina apresenta os mesmos picos, embora o pico de temperatura mais alta (aproximadamente 23°C) seja mais significativo, o que condiz com o observado nos trabalhos de Tan & Che Man (2000), uma vez que a estearina apresenta maior teor de ácidos graxos saturados que o óleo de palma.

Sendo um óleo líquido, o óleo de amendoim, apresenta picos exotérmicos em temperaturas baixas (aproximadamente -4,5°C e -44,0°C). Este comportamento térmico foi similar ao previamente reportado na literatura (TAN & CHE MAN, 2000) para este tipo de óleo vegetal, com picos correspondendo aos dois maiores grupos de TAGs altamente insaturados (SUU e UUU). O pico maior é situado em menor temperatura e é atribuído à cristalização dos TAGs triinsaturados, enquanto o pico menor, alocada à temperatura maior, está relacionado à cristalização de TAGs dissaturados-monoin saturados (CHIAVARO *et al.*, 2010).

Observa-se que esta tendência de deslocamento do pico de cristalização para as temperaturas mais baixas é uma característica das demais amostras que contém óleo de amendoim em maior proporção (amostras 2, 5 e 9). As faixas de cristalização das misturas se apresentaram em temperaturas mais baixas e os tamanhos dos picos de cristalização diminuíram à medida que o conteúdo de estearina diminuiu ou o conteúdo de óleo de amendoim aumentou (SOARES *et al.*, 2012, KIM *et al.*, 2008), fato relacionado ao maior teor de ácidos graxos insaturados.

A curva de fusão do óleo de palma demonstrou duas regiões endotérmicas maiores, correspondendo à fusão das frações oleína (pico na temperatura mais baixa) e estearina (pico na temperatura mais alta). Entre os dois picos de fusão verifica-se a recristalização.

O pico menos intenso na temperatura mais baixa na curva de fusão da estearina indica que menor quantidade de oleína estaria aprisionada na rede de cristalização desta amostra após o fracionamento (TAN & CHE MAN, 2002). Para a estearina, a recristalização é intensa.

A curva de fusão do óleo de amendoim indica baixas entalpia e temperatura de fusão, características de um óleo líquido.

As misturas que possuem estearina preponderante na formulação (50 – 66%) apresentam temperaturas de fusão na faixa de 40-55°C. Isto corresponde à presença de TAGs trissaturados de alto ponto de fusão, o que vai exigir elevação de energia para sua fusão (JEYARANI & YELLA REDDY, 2003).

Correspondentemente, no caso das amostras ricas em óleo de amendoim (amostras 2, 5 e 9), com altas concentrações de triacilgliceróis SUU e UUU, fica clara a presença dos picos de fusão entre -12 e 10°C.

Tabela 25. Entalpias totais de fusão e cristalização, temperaturas de fusão e teores de ácidos graxos saturados do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas binárias e ternárias (vide Tabela 6 para a descrição da composição das misturas 1 – 10)

Amostras	Ácidos graxos saturados (%)	ΔH fusão (J/g)	ΔH cristalização (J/g)	Ponto de fusão (pico) (°C)	Ponto de fusão (endset) (°C)
2	16,08	26,33	10,22	-12,50	-3,82
9	29,53	65,30	24,11	33,55	36,18
5	33,52	67,46	24,72	31,74	34,49
6	37,76	79,61	29,19	38,59	40,91
7	41,85	85,17	22,24	37,90	40,34
8	46,11	88,49	28,84	37,15	39,72
1	48,96	85,65	28,49	34,80	38,63
10	49,60	98,92	25,74	40,30	42,80
4	54,45	91,24	26,26	44,79	46,08
3	58,69	149,52	61,32	48,60	50,17

Na Tabela 25 e Figuras 35 e 36 são apresentadas as correlações entre o teor de ácidos graxos saturados das amostras e as entalpias totais de fusão e cristalização e pontos de fusão (último pico de fusão e correspondente endset). Observa-se que as entalpias de fusão e cristalização apresentaram tendência de aumentar linearmente com o aumento dos ácidos graxos saturados (até cerca de 55% de ácidos graxos saturados), enquanto o efeito é consideravelmente maior quando a proporção de ácidos graxos saturados é de cerca de 59% (estearina de palma).

Os pontos de fusão relativos ao pico e endset também apresentaram tendência de aumentar com o aumento do teor de ácidos graxos saturados, com elevação da ordem de 15°C quando o teor de ácidos graxos saturados aumenta de 30 para 59%. Portanto, as presenças de óleo de palma e estearina de palma contribuem de modo considerável para as entalpias totais de fusão e cristalização e para os pontos de fusão, em função de seus elevados teores de ácidos graxos saturados, especialmente o ácido palmítico.

Nas Figuras 35 e 36 observa-se uma queda e retomada de crescimento nas curvas das entalpias totais e dos pontos de fusão quando as porcentagens de ácidos graxos saturados estão entre 45-55%, possivelmente devido ao rearranjo cristalino em que houve maior acomodação de óleo, levando a uma rede brevemente enfraquecida, conforme comentado por ROUSSEAU, HILL & MARANGONI (1996).

Figura 35. Entalpias de fusão e cristalização em função do teor de ácidos graxos saturados

Figura 36. Pontos de fusão em função do teor de ácidos graxos saturados

A Tabela 26 apresenta os coeficientes de regressão múltipla para as entalpias totais de cristalização e fusão e ponto de fusão do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas.

Tabela 26. Coeficientes de regressão múltipla para as entalpias totais de cristalização e fusão e ponto de fusão do óleo de palma, óleo de amendoim, estearina de palma e suas misturas ($p < 0,05$)

	Coeficientes							
	$^a\beta_1$	$^b\beta_2$	$^c\beta_3$	$^d\beta_{12}$	$^e\beta_{13}$	$^f\beta_{23}$	$^g\beta_{123}$	$^h r^2$
ΔH de fusão (J/g)	85,10	25,78	148,79	56,55	-94,48	-22,35	0,0	0,99
ΔH de cristalização (J/g)	28,65	10,38	61,48	18,24	-77,88	-29,62	0,0	0,98
Ponto de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	38,93	-3,52	50,46	62,47	0,0	64,96	0,0	0,99

$^a\beta_1$, óleo de palma; $^b\beta_2$, óleo de amendoim; $^c\beta_3$, estearina de palma; $^d\beta_{12}$, interação entre óleo de palma e óleo de amendoim ; $^e\beta_{13}$, interação entre óleo de palma e estearina de palma; $^f\beta_{23}$, interação entre óleo de amendoim e estearina de palma; $^g\beta_{123}$, interação entre óleo de palma, óleo de amendoim e estearina de palma; $^h r^2$, coeficiente de determinação.

As entalpias totais de fusão e cristalização foram dependentes do óleo de palma, do óleo de amendoim, da estearina de palma e da interação positiva entre óleo de palma e óleo de amendoim e das interações negativas entre óleo palma e estearina de palma e entre óleo de amendoim e estearina de palma. As interações negativas caracterizam efeito antagônico típico de comportamentos eutéticos entre as duas gorduras. Deve-se destacar o efeito eutético entre óleo de palma e estearina de palma, embora as duas gorduras tenham composições relativamente semelhantes e sejam provenientes da mesma fonte lipídica. As interações ternárias não foram significativas.

O ponto de fusão endset foi dependente do óleo de palma, do óleo de amendoim, da estearina de palma e das interações positivas entre óleo de palma e óleo de amendoim e entre óleo de amendoim e estearina de palma.

O nível de significância encontrado para os modelos dos três atributos de análise térmica foi alto, indicando excelente ajuste do modelo aos dados experimentais.

Os modelos estatísticos das entalpias totais de cristalização e fusão e ponto de fusão endset estão representados nas Figuras 37, 38 e 39, em diagramas triangulares, onde são indicadas as curvas de nível (linhas ligando pontos de resposta de igual valor).

Figura 37. Diagrama triangular da entalpia de fusão

Figura 38. Diagrama triangular da entalpia de cristalização

Figura 39. Diagrama triangular do ponto de fusão (endset)

As amostras 8, 9 e 10 foram usadas para validar o modelo obtido por regressão múltipla. Para valores de entalpia de fusão maiores que 65,3 J/g os erros foram menores que 9,0%. Para valores de entalpia de cristalização maiores que 24,1 J/g os erros foram menores que 9,0%. Para valores de ponto de fusão endset menores que 44,8°C os erros foram menores que 13,3%. Estes percentuais confirmam que os modelos também podem ser considerados preditivos.

7. Conclusões

Os resultados mostraram que as misturas de maior potencial para a consistência ideal de cremes espalháveis (200-800 gf/cm²) na faixa da temperatura de uso, ou seja, desde temperatura de conservação em geladeira (10 - 15°C) até temperatura de mesa (20 - 25°C), foram as seguintes: 50% de óleo de palma e 50% de estearina de palma; 66,6% de óleo de palma, 16,7% de óleo de amendoim e 16,7% de estearina de palma; 16,7% de óleo de palma, 16,7% de óleo de amendoim e 66,6% de estearina de palma. Portanto, estas amostras apresentavam larga faixa de presença de óleo de palma e/ou estearina de palma na formulação. Estas amostras apresentaram perfis de ácidos graxos com predominância de ácidos palmítico e oléico. Os pontos de fusão, entalpia total de fusão, consistência e conteúdo de gordura sólida aumentaram nas misturas que apresentavam maior proporção de estearina de palma e óleo de palma, em função do aumento no teor de triacilgliceróis trissaturados e dissaturados-monoin saturados. À medida que as temperaturas de trabalho aumentaram, houve diminuição de consistência das misturas, assim como de seus cremes derivados, por conta da fusão gradual dos cristais e da destruição de sua rede estrutural. A adição de óleo de amendoim provocou diminuição nas consistências de todos os cremes, devido a alta proporção de ácidos graxos insaturados na sua composição, ocasionando a diluição da rede cristalina nas amostras de gorduras com estearina de palma e óleo de palma. Os cremes de amendoim obtidos com as amostras aqui comentadas também corresponderam às expectativas de consistência quanto ao padrão oferecido pelos cremes de amendoins comerciais mais consumidos pelo mercado nacional. Observou-se estreita correspondência entre o conteúdo de gordura sólida e a consistência das misturas obtidas, em que as misturas se posicionaram nas faixas de conteúdo de gordura sólida viáveis não só para uso sob temperatura de refrigeração, como também para consumo à temperatura ambiente. Houve efeito adicional de recristalização durante o aquecimento nas análises por DSC, em especial para as amostras com maior proporção de estearina de palma. As entalpias de fusão e ponto de fusão demonstraram tendência de aumentarem nas misturas com maior teor de ácidos graxos saturados, por conta das presenças de gordura de palma e estearina de palma em suas composições. Interações eutéticas entre gorduras foram encontradas, demonstrando incompatibilidade no estado sólido. O modelo de regressão múltipla foi considerado preditivo para a consistência dos cremes e para o conteúdo de gordura sólida e resultados da análise térmica. Foi demonstrado que a simples mistura é uma maneira eficaz e com potencial para modificar as propriedades físicas das misturas de gorduras para a produção de creme de amendoim. As misturas permitiram a obtenção de gorduras e cremes de amendoim com vários graus de consistência e diferentes tipos de perfis de sólidos, aumentando as possibilidades para compostos mais estáveis e firmes, porém plásticos o suficiente para garantir efetiva espalhabilidade.

8. Referências bibliográficas

AHMED, E.M., YOUNG, C.T. Peanut oil physical process extraction. In: PATTEE, H. E., YOUNG, C.T., eds. *Peanut science and technology*. Yoakum: American Peanut Research and Education Society, 1982. p. 660.

AOCS, AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY. *Official methods and recommended practices of the AOCS*. Champaign: AOCS Press, 1989, 1990, 1997, 1999, 2003, 2004.

APV Process Bulletin – Peanut Butter; SIC 20999.46, p.1, 2009.

ARYANA, J., RESURRECCION, A.V.A., CHINNAN, M.S., BEUCHART, L.R. Microstructure of peanut butter stabilized with palm oil. *Journal of Food Processing Preservation*, v. 24, p. 229 – 241, 2000.

ARYANA, K.J., RESURRECCION, A.V.A., CHINNAN, M.S., BEUCHART, L.R. Functionality of palm oil as stabilizer in peanut butter. *Journal of Food Science*, v. 68, n. 4, p. 1301–1305, 2003.

AGUSTIN, G. M., LUSTRE, A. O., TENORIO, L. C. , RESURRECCION, A. V.A. Standardization of a process for stabilized peanut butter for a small company. chapter 4. p. 98 – 105. In: United States Agency for International Development, Peanut Collaborative Research Support Program, “Peanut butter and spreads“, USA – Philippines Monograph Series no. 6, 2006.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I.S., BRUNS, R.E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. Campinas: UNICAMP, 2001, p. 401.

BATISTA, F. À sombra da cana, amendoim desponta no interior paulista. *Jornal Valor Econômico*, p. 2 – 3, 20 – 22/08/2010.

BERGER, K.G., IDRIS, N.A. Formulation of zero-*trans* acid shortenings and margarines and other food fats with products of the oil palm. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.82, n. 11, p.775-782, 2005.

BESSLER, T.R., ORTHOEFER, F.T. Providing lubricity in food fat systems. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 60, n. 10, p. 1765-1768, 1983.

BRAIPSON-DANTHINE, S., GIBON, V. Comparative analysis of triacylglycerol composition, melting properties and polymorphic behavior of palm oil and fractions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 109, n.4, p. 359-372, 2007.

BRASIL. Leis, decretos, etc. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Resolução-RDC Nº 270 de 22 de setembro de 2005, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária. [On-line] Available: <http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showAct.php?id=18829&word=> [outubro 21, 2005].

BRASIL. Leis, decretos, etc. Regulamento Técnico de Boas Práticas de Fabricação para Estabelecimentos Industrializadores de Amendoins Processados e Derivados e a Lista de Verificação das Boas Práticas de Fabricação para Estabelecimentos Industrializadores de Amendoins Processados e Derivados. Resolução-RDC Nº 172 de 04 de julho de 2003, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária. [On-line] Available: <http://e-legis.bvs.br/leisref/public/> = [outubro 21, 2010].

BRASIL, Leis, decretos, etc. Regulamento técnico sobre rotulagem nutricional de alimentos embalados, tornando obrigatória a rotulagem nutricional. Resolução-RDC nº 360, de 23 de dezembro de 2003, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária [on-line] available: [http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showact.php#/\(](http://e-legis.bvs.br/leisref/public/showact.php#/) outubro 21, 2005)

BRASIL. Leis, decretos, etc Norma de Identidade, Qualidade, Embalagem e Marcação de Amendoim. Portaria nº 147, de 14 de julho de 1987, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Diário Oficial da União, Brasília, DF, 16 jul. 1987. [On-line] Available: <http://e-legis.bvs.br/leisref/public/> = [setembro 09, 2010].

CASSEL, R.B. Determining percent solid in an edible fat. *TA Application Note*, p. 1-6, 2001.

CHIAVARO, E., VITTADINI, E., RODRIGUEZ-ESTRADA, M.T, CERRETANI, L., BENDINI, A. Differential Scanning Calorimeter application to the detection of refined hazelnut oil in extra virgin olive oil. *Food Chemistry*, v. 110, p. 248-256, 2008.

CHIU, M.C.; GIOIELLI, L.A. Consistência da gordura abdominal de frango, de suas estearinas e de suas misturas binárias com toucinho. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v.38, n.1, p.95-105, 2002b.

CHIU, M.C.; GIOIELLI, L.A. Conteúdo de gordura sólida da gordura abdominal de frango, de suas estearinas e de suas misturas binárias com toucinho. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 22, n. 2, p. 151-157, 2002a.

CHIU, M.C., GRIMALDI, R., GIOIELLI, L.A. Lipídios estruturados obtidos a partir da mistura de gordura de frango, sua estearina e triacilgliceróis de cadeia média. II- Pontos de amolecimento e fusão. *Química Nova*, São Paulo, v. 31, n. 2, p. 238-243, 2008.

CODEX – Codex Standard for named vegetable oils. Codex Stan 210 (amended 2003, 2005). Available at: www.fao.org/jecfa/stand_oil. > Accessed on: 12 may 2011.

D'AGOSTINI, D., FERRAZ, R.C., GIOIELLI, L.A. Consistência de misturas binárias e ternárias de gorduras de palma, palmiste e triacilgliceróis de cadeia média. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 36, n. 1, p. 147-155, 2000.

DEMAN, J.M. Consistency of fats: a review. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 60, n. 1, p. 82-87, 1983.

- DEMAN, J.M. X-ray diffraction spectroscopy in the study of fat polymorphism. *Food Research International*, v. 25, p. 471 – 476, 1992.
- DÍAZ GAMBOA, O.W., GIOIELLI, L.A. Consistencia de lípidos estructurados a partir de aceite de pescado y grasa de palmiste. *Grasas Aceites*, v. 54, n. 2, p. 122-129, 2003.
- DÍAZ GAMBOA, O.W., GIOIELLI, L.A. Lípidos estructurados obtenidos por interesterificación química y enzimática a partir de aceite de pescado y grasa de semilla de palma. *Grasas Aceites*, v. 54, n. 2, p. 161-168, 2003.
- DOROTA, J. The influence of temperature on interactions and structures in semisolid fats. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 72, n. 10, p. 237-254, 1995.
- EDEM, D.O. Palm oil: biochemical, physiological, nutritional, hematological and toxicological aspects: a review. *Plant Foods for Human Nutrition*, v. 57, p. 319-341, 2002.
- FDA. Peanut Butter – Section 164.150, title/ 21 Food and Drugs, *FDA Guidelines* 1999;
- FRANCISCO, L., CRISANTA, F., GALVEZ, F., LUSTRE, A. O., RESURRECCION, A. V. A. Screening of local stabilizers for Philippine peanut butter. chapter 2. pg. 48 – 63; in United States Agency for International Development. Peanut butter and spreads. USA – Philippines Monograph Series n.6, 2006.
- GEE, P.T. Analytical characteristics of crude and refined palm oil and fractions. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 109, n. 4, p. 373-379, 2007.
- GELDER, J. W., Greasy Palms: European buyers of Indonesian palm oil, Profundo Directory, The Netherlands; pg. 1 – 54, 2004.
- GILLS, L.A., RESURRECCION, A.J.A. Overall acceptability and sensory profiles of unstabilized peanut butter and peanut butter stabilized with palm oil. *Journal of Food Processing Preservation*, v. 24, p. 495 – 497, 2000a.
- GILLS, L.A., RESURRECCION, A.J.A. Sensory and physical properties of peanut butter treated with palm oil and hydrogenated vegetable oil to prevent oil separation. *Journal of Food Science*, v. 65, n. 1, p. 173 – 176, 2000b.
- GIOLITO, I., IONASHIRO, M. Nomenclatura, padrões e apresentação dos resultados em análise térmica. São Paulo, 1988. 15p [Revisão – Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química da Universidade de São Paulo].
- GOMIDE, R. *Estequiometria industrial*. São Paulo, 1968, p.377-413.
- GRIMALDI, R., GONÇALVES, L.A.G., GIOIELLI, L.A., SIMÕES, I.S. Interactions in interesterified palm and palm kernel oils mixtures. II – Microscopy and differential scanning calorimetry. *Grasas Aceites*, v. 52, n. 6, p. 363-368, 2001.

GUNSTONE, F. D., HARWOOD, J.L. Occurrence and characterization of oils and fats. In: GUNSTONE, F. D., HARWOOD, J.L., DIJKSTRA, A.J., eds. *The Lipid Handbook*. Boca Raton: CRC Press, 2007. p. 37-52.

HARTMAN, L., LAGO, R.C.A . Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. *Laboratory Practice*, v. 22, p. 475-476, 1973.

HAYES, K.; KHOSLA, P. The complex interplay of palm oil fatty acids on blood lipids. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 109, n. 4, p. 453-464, 2007.

HAIGHTON, A. J. The measurement of the hardness of margarine and fats with cone penetrometers. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.36, n.8, p.345-348, 1959.

HOKES, J.C., WORTHINGTON, R.E. Structure of peanut oil triacylglycerols from cultivars of diverse genetic background. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.56, p.953, 1979.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Métodos físico-químicos de análise de alimentos*. 4^a. ed., 1^a. ed. digital, São Paulo: Imprensa Oficial do Estado de São Paulo, 2008, 1020p.

JEYARANI, T., YELLA REDDY, S. Preparation of plastic fats with zero *trans* FA from palm oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 80, p. 1107-1113, 2003.

JIRASUBKUNAKORN, W., BELL, A.E., GORDON, M.H., SMITH, K.W. Effects of variation in the palm stearin: palm olein ratio on crystallization of a low-*trans* shortening. *Food Chemistry*, v. 103, p. 477-485, 2007.

JORGE, N., LUNARDI, V.M. Influência dos tipos de óleos e tempos de fritura na perda de umidade e absorção de óleo em batatas fritas. *Ciência Agrotecnologia*, v. 29, n.3, p. 635 – 641, 2005.

KALNIN, D., LESIEUR, P., ARTZNER, F., KELLER, G., OLLIVON, M. Systematic investigation of lard polymorphism using combined DSC and time-resolved synchrotron X-ray diffraction. *European Journal Lipid Science Technology*, v. 107, p. 594-606, 2005.

KAWANARI, M. Butter's characteristics: effect of processing. *INFORM*, v. 7, n. 10, p. 1104-1110, 1996.

KELLENS, M., GIBON, V., HENDRIX, M., GREYT, W.D. Palm oil fractionation. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 102, p. 1 – 5, 2007.

KHEIRI, M.S.A. Palm oil products in cooking fats. *Journal of the American Oil Chemists Society*, v. 62, n. 2, p. 410-416, 1985.

KIM, B.H; LUMOR S.E; AKOH, C.C. *Trans*-free margarines prepared with canola oil/ palm stearin/ palm kernel oil-based structured lipids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 56, p. 8195-8205, 2008.

LAIA, O.M., GHAZALIA, H.M., CHO, FRANCE, CHONG, C.L. Physical and textural properties of an experimental table margarine prepared from lipase-catalysed transesterified palm stearin: palm kernel olein mixture during storage. *Food Chemistry*, v. 71, p.173-179, 2000.

LEONORA, M. F., FLOR CRISANTA, F., GALVEZ, A. , LUSTRE, O., RESURRECCION, A. V. A. Screening of local stabilizers for Philippine peanut butter; chapter 2; pg. 48 – 63; In: United States Agency for International Development, Peanut Collaborative Research Support Program, “ Peanut butter and spreads “, USA – Philippines Monograph Series no. 6, 2006.

LIDA, H.M.D.N., ALI, A.R.M. Physicochemical characteristics of palm-based oil blends for the production of reduced fat spreads. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.75, n.11, p.1625-1631, 1998.

MAGNE, F. C., SKAU, E. L., FREEMAN, A. F. Solubility of hydrogenated peanut oil in peanut oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 31, p. 113-114, 1953.

MANGANARO, F., MYHER, J.J., KUKSIS, A., KRITCHEVSKY, D. Acylglycerol structure of genetics varieties of peanut oils of varying atherogenic potential. *Lipids*, v. 16, p. 508, 1981.

MARTIN, C.A.; CARAPELLI, R.; VISANTAINER, J.V.; MATSUSHITA, M.; SOUZA, N.E. *Trans* fatty acid content of brazilian biscuits. *Food Chemistry*, v. 93, p. 445-448, 2005.

MENARD, K.F., SICHINA, W.J. Prediction of solid fat index (SFI) values of food fats using DSC. *Perkin Elmer Application Note*, p.1-3, 2000.

METIN, S., HARTEL, R.W. Thermal analysis of isothermal crystallization kinetics in blend of cocoa butter with milkfat or milk fat fractions. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.75, n.11, p.1617-1624, 1998.

MYHER, J.J., MARAI, L., KUKSIS, A., KRITCHEVSKY, D. Secondary structure of peanut oils of different fat potential. *Lipids*, v. 12, p. 775, 1977.

NASSU, R.T., GONÇALVES, L.A.G., Determination of melting point of vegetable oils and fats by differential scanning calorimetry (DSC) technique. *Grasas Aceites*, v. 50, p. 16-22, 1999.

NEFF, W. E.; BYRDWELL, W. C.; LIST, G. R. Triacylglycerol structures of food fats high in saturated acids by HPLC and mass spectrometry. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, v. 24, n. 6, p. 837–854, 2001.

O'BRIEN, R.D.; Shortenings: types and formulations. In: SHAHIDI, F., ed. *Bailey's industrial oil and fat products*. 6th edition, Hoboken: John Wiley & Sons. p. 125-157, 2005

PATTEE, H.E. Peanut oil. In: SHAHIDI, F., ed. *Bailey's industrial oil and fat products*. 6th edition, Hoboken: John Wiley & Sons, p. 431-463, 2005.

PEANUT BUTTER, 13989, pg. 1 – 3, *Article Garden News*, Chicago, USA [online] available: <http://www.sustainablelivingarticles.com.us> (março 23, 2010).

PERLMAN, D., A new kind of stabilizers for peanut butter. U.S. Patent 5962064. May 10, 1999.

RAEMY, A. Behaviour of foods studied by thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 71, p. 273-278, 2003.

RESHMA, M.V., SARITHA, S.S., BALACHANDRAN, C., ARUMUGHAN, C. Lipase catalyzed interesterification of palm stearin and rice bran oil blends for preparation of zero trans shortening with bioactive phytochemicals. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 5011–5019, 2008.

RIBEIRO, A. P. B., BASSO, R.C., GRIMALDI, R., GIOIELLI, L.A., GONÇALVES, L.A.G. Instrumental methods for the evaluation of interesterified fats. *Food Analytical Methods*, v. 2, n. 4, p. 282-302, 2009a.

RIBEIRO, A.P.B., GRIMALDI, R., GIOIELLI, L.A., SANTOS, A.O., CARDOSO, L.P., GONÇALVES, L.A.G. Thermal behavior, microstructure, polymorphism and crystallization properties of zero *trans* fats from soybean oil and fully hydrogenated soybean oil. *Food Biophysics*, v. 4, n. 2, p. 106-118, 2009b.

RIBEIRO, A.P.B.; MOURA, J.M.L.N.; GRIMALDI, R.; GONÇALVES, L.A.G. Interesterificação química: alternativa para obtenção de gorduras zero *trans*. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1295-1300, 2007.

RITTNER, H. *Óleo de palma: processamento e utilização*. São Paulo, 1. ed., 302p. 1996.

ROSSELL, J.B. Interactions of triglycerides and of fats containing them. *Chemistry and Industry*, n. 9, p. 832-835, 1973.

ROUSSEAU, D., HILL, A.R., MARANGONI, A.G. Restructuring butterfat through blending and chemical interesterification. 2. Microstructure and polymorphism. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 73, n.8, p. 973-981, 1996a.

SANDERS, T. H. Non-detectable levels of *trans*-fatty acids in peanut butter. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 49, n. 5, p. 2349-2351, 2001.

SHAHIDI, F., ed. *Bailey's industrial oil and fat products*. 6th edition, Hoboken: John Wiley & Sons, 2005. p. 33 – 50, 431 – 463, 333 – 352.

SIKORSKI, Z.E., KOLAKOWSKA, A. Chemical and functional properties of food lipids. New York: *CRC Press*, 2003. p. 50 – 333.

SILVA, R.C.; COTTING, L.N.; POLTRONIERI, T.P.; BALCAO, V.M.; ALMEIDA, D.B; GONÇALVES, L.A.G; GRIMALDI, R; GIOIELLI, L.A. Enzymatic interesterification of lard with soybean oil for production of human milk fat analog. *LWT Food Science and Technology*, v. 42, n. 7, p. 1275-1282, 2009.

SIMÕES, I. S., GIOIELLI, L.A., OLIVEIRA, M.N. Misturas binárias e ternárias de gorduras hidrogenadas e óleo de soja. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 17, n. 3, p. 330-336, 1997.

SIMÕES, I. S., GIOIELLI, L. A. Cristalização e polimorfismo de gorduras. *Óleos e Grãos*, v. 8, n. 50, p. 20-29, 1999a.

SIMÕES, I. S., GIOIELLI, L. A. Microscopia da cristalização parcial de misturas de gorduras hidrogenadas e óleo de soja. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 35, p. 259-266, 1999b.

SINGLETON, J.A., PATTEE, H.E. Characterization of peanut oil triacylglycerols by HPLC, GLC and EIMS. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 64, p. 534–538, 1987.

SKOGERSON, L., BOUTTE, T. DEHN, J., ZECH, R. Peanut butter having a non-hydrogenated vegetable oil based high diglyceride emulsifier. *US Patent Application # 20070148314*. jul. 20, 2007.

SOARES, F.A.S.M., SILVA, R.C., HAZZAN, M., CAPACLA, I.R., VICCOLA, E.R., MARUYAMA, J.M., GIOIELLI, L.A. Chemical interesterification of blends of palm stearin, coconut oil, and canola oil: physicochemical properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 60, n. 6, p. 1461-1469, 2012.

SOARES, F.A.S.M., SILVA, R.C., SILVA, K.C.G., LOURENÇO, M.B., SOARES, D.F., GIOIELLI, L.A. Effects of chemical interesterification on physicochemical properties of blends of palm stearin and palm olein. *Food Research International*, v. 42, n. 9, p. 1287-1294, 2009.

SOARES, F.A.S.M. Efeito da interesterificação química sobre as propriedades físico-químicas de misturas de estearina e oleína de palma. 2010. 159p.. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Bioquímica - Farmacêutica)- Faculdade de Ciências Farmacêuticas da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2010.

SONNTAG, N.O.V. Reactions of fats and fatty acids. In: SHAHIDI, F. *Bailey's industrial oil and fat products*. 6.ed. New York: Wiley-Interscience, 2005. p. 115.

SOTERO SOLIS, V.E., GIOIELLI, L.A., POLAKIEWICZ, B. Hidrogenación y interesterificación del aceite de castaña de Brasil (*Bertholletia excelsa*). *Grasas Aceites*, v. 52, n. 3/4, p. 192-197, 2001.

SUASSUNA, T.M.F., SANTOS, R.C., GONDIM, T.M.S., SUASSUNA, N.D., ALBUQUERQUE, F.A., FREIRE, R.M.M. Site Embrapa Algodão (Cultivo do Amendoim: apresentação, importância econômica, clima, cultivares, mercado e comercialização, caracterização nutricional); Sistemas de produção No. 7. Editado: 2006; Available at: <http://www.embrapaalgodao.gov.br/>. Accessed on: oct. 2010.

TAN, C. P., CHE MAN Y.B., Differential scanning calorimetric analysis of edible oils: comparison of thermal properties and chemical composition. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 77, p. 143–156, 2000.

TAN, C. P., CHE MAN, Y.B. Differential scanning calorimetric analysis of palm, palm oil based products and coconut oil: Effects of scanning rate variation. *Food Chemistry*, v. 76, p.89–102, 2002.

TORO-VAZQUEZ, J.F. BRICEÑO-MONTELONGO, M., DIBILDOX-ALVARADO, E., CHARÓ-ALONSO, M., AND REYES-HERNÁNDEZ, J. Crystallization kinetics of palm stearin in blends with sesame seed oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 77, p. 297-310, 2000.

TOTLANI, V.M., CHINNAN, M.S. Effect of stabilizer levels and storage conditions on texture and viscosity of peanut butter. *Peanut Science*; v.34, p.1 – 3, 2007.

U.S Census Bureau. U.S. Exports of Roasted Nuts and Peanut Butter. p. 1. April 2005.

VENKATACHALAM, M., SATHE, S. K. Chemical composition of selected edible nut seeds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 54, p. 4705 – 4714, 2006.

VEREECKEN, J., FOUBERT, J. SMITH, K.W., SASSANO, G.J., DEWETTINK, K. Monounsaturated triacylglycerols. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 112, p. 233 – 235, 2010.

VEREECKEN, J., FOUBERT, I., SMITH, K.W., DEWETTINK, K. Effect of SatSatSat and SatOSat on crystallization of model fat blends. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 111, p.243 – 244, 2009.

WEISS, T.J. - *Food oils and their uses*. 2. ed. Westport: AVI, 1983a. p.187-209.

WEISS, T.J. - *Food oils and their uses*. 2. ed. Westport: AVI, 1983b. p.1-33.

WIEDERMANN, L. H. Margarine and margarine oil, formulation and control. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 55, n. 11, p. 823-829, 1978.

WOODROOF, J.G. *Peanuts: production, processing, products*. 4th edition; Westport: AVI Publishing. p.34 – 190, 1983.

WOERFEL, J. B. Formulation of soy oil products. *Grasas Aceites*, v. 46, n.6, p. 357-365, 1995.

YEH ,J.-Y., PHILLIPS, R. D., RESURRECCION, A. V. A., HUNG, Y.C. Physicochemical and sensory characteristic changes in fortified peanut spreads after 3 months of storage at different temperatures. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 50, p. 2377-2384, 2002.

YELLA REDDY, S., NALINAKSHI, M., CHETANA, R. Fully hydrogenated vegetable oil as a stabilizer for low fat butter spreads. *Journal of Food Lipids*, v. 6, p. 245-259, 1999.

ZHAO, G.Z, LIU, X.L., LIU, Z.F. Recent development of oil and fat modification process. *Cereal and Oil*, v. 7, p. 43 – 55, 2007.

ZHANG, T., SHAN, L., JIN , Q., LIU ,Y., WANG, X. Melting and solidification properties of palm kernel, tallow and palm olein blends in preparation of shortening. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 89, p. 23 – 25, 2008.